



Escola Politècnica Superior  
d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

# PROYECTO FINAL DE CARRERA

**TÍTULO:** COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO  
EN PERLAS DE ALGINATO Y  
ALGINATO/ALÚMINA

**AUTOR:** ALBERTO CANADELL ESTRADA

**TITULACIÓN:** INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL  
ESPECIALIDAD QUÍMICA

**DIRECTOR:** MONSTERRAT RUIZ PLANAS

**DEPARTAMENTO:** INGENIERÍA QUÍMICA

**FECHA:**



Este proyecto tiene en consideración aspectos medioambientales: ☒ Sí ☐ No

## PROYECTO FINAL DE CARRERA

### RESUMEN

El mantenimiento de la calidad del agua es una de las temáticas de más actualidad. La creciente presión que genera el crecimiento poblacional y el aumento de las necesidades de la civilización moderna, tiene como consecuencia la búsqueda de métodos que hagan posible la reutilización del agua de desecho, eliminando los contaminantes presentes, condición indispensable hoy día para cumplir medioambientalmente, ya sea desde un punto de vista industrial o de forma global. Uno de los contaminantes que ha adquirido especial importancia en la última década es el boro. En este trabajo se propone la eliminación del boro de las aguas contaminadas mediante la técnica de adsorción, concretamente a partir del alginato de calcio y de la combinación de alginato con alumina.

Para la fabricación de los adsorbentes se parte del alginato de sodio, que es un polímero natural, formado por sales del ácido algínico, el cual se gelifica mediante una solución de nitrato de calcio para la formación de geles de alginato. El interés por el uso del alginato de calcio es debido a que sus sales son económicas, de fácil disponibilidad y no tóxicas.

Primero se realiza una planificación sobre el estudio a realizar, tanto a nivel bibliográfico como a nivel experimental, luego se definen los objetivos y el alcance para el proyecto en cuestión, tales como el boro, el alginato, la alumina, la adsorción y la técnica a utilizar para el análisis, así como una revisión de la normativa aplicable y otros requisitos para que cumpla a nivel de calidad y medioambiental.

Seguidamente, en la parte experimental se plasma un estudio exhaustivo sobre la diferencia de adsorción del boro entre las perlas de alginato y perlas de alginato/alumina en condiciones diversas como: pH, concentración de boro, dosis de adsorbente, desorción y estado del adsorbente. Este último se debe a que las perlas serán sometidas a un secado para la eliminación del agua del interior, por lo que el estudio distingue entre perlas húmedas y secas de alginato y alginato/alumina.

Por último, se analizan los resultados analíticos experimentales para la elaboración de las conclusiones, entre las que destacan las siguientes; los rangos de pH óptimos para la adsorción del boro, la modelización aplicadas a las isothermas y cinéticas que demuestran que se está ante un mecanismo de quimiosorción, de la cual se obtiene una formación de ésteres de boratos, y que las perlas húmedas de alginato son las que obtienen mejores resultados en el computo final de las condiciones estudiadas. Este proyecto está sujeto a futuras revisiones y mejoras.

### Palabras clave:



Alginato	Boro	Alúmina	Adsorción
Isothermas	Cinéticas	ISO	Absorción molecular
Ésteres	Desorción		

*Se lo dedico a toda mi  
familia en especial a mis  
padres y mi hermana sin  
ellos no estaria aqui.*

## AGRADECIMIENTOS

*Se lo agradezco enormemente a mi familia, en especial mi madre, que a lo largo de mi vida siempre me ha animado y apoyado a ser mejor persona y mirar hacia delante. Se lo agradezco a todos mis amigos en especial a Carlos, Jose y al señorito Alejandro (Arbos) que siempre están ahí cuando los necesito (sé que doy envidia a poder tener 3 amigos de verdad, estoy orgulloso de ellos y de ello), compañeros, profesores y a toda la gente que ha estado a mi lado dándome apoyo todos estos años. Se lo agradezco a mi novia por aguantarme estos meses, por su ayuda, apoyo y amor incondicional.*

*Especial agradecimiento a mi amigo Hary y mi amigo y profesor Jesús Barrón, que me han ayudado a lo largo del proyecto y que sin ellos no hubiese acabado a tiempo. Por último, se lo agradezco a mi profesora, tutora y amiga Montserrat Ruiz, ya que puedo decir que es una SUPER tutora, siempre está ahí para ayudar, estoy seguro y pongo la mano en el fuego que no hay muchas como ella a la hora de implicarse en un proyecto, ha sido un lujo poder confiar en ella como tutora. ¡Gracias Montse!*

  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>		Punto de información:	
CODI: DOC1-s01	Revisión: 00	<a href="#">GESDOC</a>	Página 6 de 207
INDICE			

## Memoria descriptiva

### Introducción y manual de proyecto

<a href="#">1. Presentación</a>	13
<a href="#">2. Alcance de la certificación</a>	15
<a href="#">3. Objetivos del sistema de proyecto</a>	15
<a href="#">4. Manual de proyecto</a>	16
<a href="#">4.1. Introducción</a>	16
<a href="#">4.2. Normativa ISO aplicable al proyecto</a>	18
<a href="#">4.3 gestión de documentos</a>	21
<a href="#">4.3.1 códigos de documentos</a>	21
<a href="#">4.4. OBSEA</a>	25
<a href="#">4.4.1 Introducción</a>	25
<a href="#">4.4.2. Organización OBSEA</a>	25
<a href="#">4.4.3. Objetivo conjunto con OBSEA</a>	26
<a href="#">4.4.4. Alcance del objetivo</a>	27
<a href="#">4.4.5. Procedimiento</a>	27
<a href="#">4.4.6. Determinación de salinidad del agua de mar</a>	27
<a href="#">5. Registros asociados</a>	28
<a href="#">6. Documentación asociada</a>	29

### Boro

<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	30
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	30
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	30
<a href="#">3.1. Breve comentario histórico</a>	30
<a href="#">3.2. Naturaleza y compuestos</a>	31
<a href="#">3.2.1. Distribución del boro en la naturaleza</a>	31
<a href="#">3.2.2. El boro en la corteza terrestre</a>	33
<a href="#">3.2.3. El boro en la hidrosfera</a>	33
<a href="#">3.2.4. El boro en la atmósfera</a>	34
<a href="#">3.2.5. Compuestos</a>	34
<a href="#">3.3. Propiedades físicas y químicas</a>	41
<a href="#">3.3.1. Solubilidad del boro</a>	45

Cualquier copia impresa de este documento sin marca del punto de información al que pertenece, se Considerará:

**CÓPIA NO CONTROLADA**





INDICE

<a href="#">3.4. Toxicidad del boro</a>	47
<a href="#">3.4.1. Toxicidad para el hombre</a>	47
<a href="#">3.4.2. Efectos clínicos</a>	47
<a href="#">3.4.3. Toxicidad para las plantas</a>	48
<a href="#">3.4.4. Rango de toxicidad</a>	49
<a href="#">3.4.5. Estándares en lugares de trabajo</a>	49
<a href="#">3.4.6. Dosis diaria admisible</a>	50
<a href="#">3.5. Aplicaciones industriales</a>	51
<a href="#">3.5.1. Aplicaciones y derivados</a>	52
<a href="#">4. Registros asociados</a>	57
<a href="#">5. Documentación asociada</a>	57
<b><u>Adsorción</u></b>	
<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	58
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	58
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	58
<a href="#">3. Adsorción</a>	58
<a href="#">3.1. Introducción</a>	58
<a href="#">3.2. Aplicaciones de la adsorción</a>	61
<a href="#">3.3. Viabilidad de la adsorción</a>	61
<a href="#">3.4. Mecanismos de adsorción</a>	62
<a href="#">3.4.1. Tipos de adsorción</a>	62
<a href="#">3.5. Factores que influyen en la adsorción</a>	64
<a href="#">3.5.1. Área superficial</a>	64
<a href="#">3.5.2. Naturaleza del adsorbente</a>	65
<a href="#">3.5.3. pH</a>	65
<a href="#">3.5.4. Temperatura</a>	66
<a href="#">3.6. Velocidad de adsorción</a>	66
<a href="#">3.7. Desorción</a>	67
<a href="#">4. Registros asociados</a>	68
<a href="#">5. Documentación asociada</a>	68





INDICE

**Isotermas**

<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	70
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	70
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	70
<a href="#">3.1. Isotermas de adsorción</a>	70
<a href="#">3.1.1. Tipos de isotermas</a>	72
<a href="#">3.2. Modelización de las isotermas</a>	75
<a href="#">3.2.1. Isotherma de Langmuir</a>	75
<a href="#">3.2.2. Isotherma de Freundlich</a>	76
<a href="#">3.2.3. Otras isotermas</a>	78
<a href="#">4. Registros asociados</a>	78
<a href="#">5. Documentación asociada</a>	79

**Cinéticas de adsorción**

<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	80
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	80
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	80
<a href="#">3.1. Planteamiento de modelos</a>	81
<a href="#">3.2. Sistema continuo</a>	83
<a href="#">3.2.1. Curva de saturación (curvas de ruptura)</a>	84
<a href="#">4. Registros asociados</a>	85
<a href="#">5. Documentación asociada</a>	87

**Adsorbentes**

<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	88
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	88
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	88
<a href="#">3.1. Entrada</a>	88
<a href="#">3.2. Tipos de adsorbentes</a>	89
<a href="#">3.2.1. Zeolitas</a>	89
<a href="#">3.2.2. Carbón activo</a>	91
<a href="#">3.2.3. Gel de sílice</a>	94
<a href="#">3.2.4. Otros adsorbentes</a>	96
<a href="#">3.3. Alginato</a>	97
<a href="#">3.3.1 Introducción</a>	97









INDICE

<a href="#">3.3.2. Procedencia de los alginatos</a>	97
<a href="#">3.3.3. Estructura química</a>	98
<a href="#">3.3.4. Propiedades fisicoquímicas</a>	99
<a href="#">3.3.5. Geles de alginato</a>	104
<a href="#">3.3.6. Geles de calcio</a>	104
<a href="#">3.3.7. Geles ácidos</a>	106
<a href="#">3.3.8. Extracción de los alginatos</a>	107
<a href="#">3.3.9. Tecnologías de obtención de alginato sódico</a>	112
<a href="#">3.3.10. Aplicaciones</a>	114
<a href="#">3.3.11. Formación de las perlas de alginato de calcio</a>	116
<a href="#">3.3.12. Interacción boro-alginato</a>	116
<a href="#">3.4. Alúmina</a>	119
<a href="#">3.4.1. Introducción</a>	119
<a href="#">3.4.2. Definición</a>	119
<a href="#">3.4.3. Tipo de material y estructura cristalina</a>	120
<a href="#">3.4.4. Propiedades</a>	121
<a href="#">3.4.5. Tipos de alúmina</a>	121
<a href="#">3.4.6. Método de obtención</a>	125
<a href="#">3.4.7. Usos y aplicaciones de la alúmina</a>	127
<a href="#">4. Registros asociados</a>	130
<a href="#">5. Documentación asociada</a>	130
<b><u>Identificar y evaluar aspectos ambientales</u></b>	
<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	131
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	131
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	131
<a href="#">3.1. Periodicidad</a>	131
<a href="#">3.2. Identificación de los aspectos ambientales</a>	131
<a href="#">3.2.1. Legislación</a>	131
<a href="#">3.2.2. Legislación Europea</a>	132
<a href="#">3.2.3. Legislación del Estado Español</a>	133
<a href="#">3.2.4. Catalunya</a>	135
<a href="#">4. registros Asociados</a>	137
<a href="#">5. Documentación Asociada</a>	137



  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>		Punto de información:	
CODI: DOC1-s01	Revisión: 00	<a href="#">GESDOC</a>	Página 10 de 207
<b>INDICE</b>			

### **Gestionar Residuos**

<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	138
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	138
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	138
<a href="#">3.1. Periodicidad</a>	139
<a href="#">3.2. Clasificación de los residuos químicos</a>	139
<a href="#">3.3. Etiquetado de residuos</a>	141
<a href="#">3.4. Gestión de residuos del proyecto</a>	142
<a href="#">4. Registros asociados</a>	142
<a href="#">5. Documentación asociada</a>	142

### **Métodos analíticos**



<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	143
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	143
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	143
<a href="#">3.1. Introducción</a>	143
<a href="#">3.1.1. Recursos UPC</a>	144
<a href="#">3.1.2. Material de laboratorio utilizado a lo largo del proyecto</a>	144
<a href="#">3.1.3. Reactivos utilizados a lo largo del proyecto</a>	145
<a href="#">3.1.4. Equipo utilizado en laboratorio a lo largo del proyecto</a>	145
<a href="#">3.2. Metodología</a>	146
<a href="#">3.2.1. Método de la azomethine H</a>	146
<a href="#">3.2.2. Principio general</a>	148
<a href="#">3.3. Procedimiento experimental de la azomethine H</a>	148
<a href="#">3.3.1. Preparación de los patrones para el método de Azomethine H</a>	149
<a href="#">3.3.2. Procedimiento para el análisis en el espectrofotómetro UV</a>	150
<a href="#">3.3.3. Especificación para el análisis de la cinética</a>	151
<a href="#">3.3.4. Especificación para el análisis de la isoterma</a>	151
<a href="#">3.3.5. Reactivos</a>	152
<a href="#">3.3.6. Fabricación de perlas de alginato</a>	153
<a href="#">3.4. Estudio de la dosis mínima necesaria y la influencia del pH</a>	156
<a href="#">3.4.1. Dosis necesaria de alúmina</a>	156
<a href="#">3.4.2. Dosis necesaria de perlas de alginato y perlas de alginato/alúmina</a>	156





INDICE

<a href="#">3.4.3. Influencia del pH en la adsorción del boro con alúmina</a>	157
<a href="#">3.4.4. Influencia del pH en la adsorción del boro con alginato</a>	158
<a href="#">3.5 Estudio del equilibrio de adsorción (isotermas de adsorción)</a>	158
<a href="#">3.6 Estudio de las cinéticas de adsorción</a>	160
<a href="#">3.6.1. Cinéticas de adsorción del boro en las perlas de alginato y alginato/alúmina</a>	160
<a href="#">3.7 Desorción</a>	162
<a href="#">3.8 Estudio dinámico (Columnas)</a>	163
<a href="#">4. Registros Asociados</a>	164
<a href="#">5. Documentación Asociada</a>	165
<b><u>Discusión, resultados y conclusiones</u></b>	
<a href="#">1. Objetivo del procedimiento</a>	166
<a href="#">2. Alcance de la aplicación</a>	166
<a href="#">3. Desarrollo del procedimiento</a>	166
<a href="#">3.1. Estudio de la dosis necesaria de adsorbente y la influencia del pH</a>	166
<a href="#">3.1.2. Dosis necesaria de alúmina</a>	167
<a href="#">3.1.3. Dosis necesaria de perlas de alginato y perlas de alginato/alúmina</a>	168
<a href="#">3.1.4 Estudio de la influencia del pH</a>	170
<a href="#">3.1.5 Estudio de la variación del pH y la concentración del boro</a>	173
<a href="#">3.2. Estudio del equilibrio de adsorción (isotermas de adsorción)</a>	175
<a href="#">3.2.1. Isotherma perlas húmedas e isoterma de perlas secas</a>	176
<a href="#">3.2.2. Isotherma perlas de alginato y isoterma de perlas alginato/alúmina</a>	177
<a href="#">3.2.3. Modelización de las isotermas</a>	178
<a href="#">3.3 Estudio de las cinéticas de adsorción</a>	182
<a href="#">3.3.1. Cinéticas perlas húmedas y perlas secas</a>	183
<a href="#">3.3.2. Cinéticas perlas de alginato y perlas alginato/alúmina</a>	184
<a href="#">3.3.3. Modelización de las cinéticas perlas de alginato y perlas alginato/alúmina</a>	187
<a href="#">3.4. Estudio de la desorción</a>	193
<a href="#">3.5. Estudio dinámico (Columnas)</a>	195
<a href="#">3.6 Conclusiones</a>	198



  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>		Punto de información:	
CODI: DOC1-s01	Revisión: 00	<a href="#">GESDOC</a>	Página 12 de 207
<b>INDICE</b>			

<a href="#"><u>3.6.1 Recopilación de conclusiones. Conclusiones Generales</u></a>	198
<a href="#"><u>3.6.2. Conclusiones finales</u></a>	200
<a href="#"><u>4. Registros Asociados</u></a>	200
<a href="#"><u>5. Documentación Asociada</u></a>	200
<b><u>Revisión y Mejora</u></b>	
<a href="#"><u>1. Objetivo del procedimiento</u></a>	201
<a href="#"><u>2. Alcance de la aplicación</u></a>	201
<a href="#"><u>3. Desarrollo del procedimiento</u></a>	201
<a href="#"><u>3.1. Revisión del sistema</u></a>	201
<a href="#"><u>3.2. Contenido la Revisión</u></a>	201
<a href="#"><u>3.3 Resultados de la revisión</u></a>	202
<a href="#"><u>3.4 Mejora</u></a>	202
<a href="#"><u>4. registros Asociados</u></a>	203
<a href="#"><u>5. Documentación Asociada</u></a>	203
<b><u>Presupuesto</u></b>	
<a href="#"><u>1. Objetivo del procedimiento</u></a>	204
<a href="#"><u>2. Alcance de la aplicación</u></a>	204
<a href="#"><u>3. Desarrollo del procedimiento</u></a>	204
<a href="#"><u>4. Registros asociados</u></a>	207
<a href="#"><u>5. Documentación Asociada</u></a>	207
<a href="#"><u>Anexo</u></a>	208

  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>			Punto de información:
<b>CODI: DOC1-s01</b>	Revisión: <b>00</b>	<a href="#"><b>GESDOC</b></a>	Página 13 de 207
<b>INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO</b>			



Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz	Nombre:
	Jesús Alberto Barrón	
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

## **1. PRESENTACIÓN DE *COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA.***

Comparación de la adsorción del boro en perlas de alginato y alginato/alúmina es un proyecto que se ha realizado en los laboratorios de química de la UPC de Vilanova i la Geltrú, en el que están concienciadas una serie de ideas con la conservación de la biodiversidad. En las últimas décadas se ha acelerado a nivel mundial el ritmo en que se reducen y extinguen especies, hábitats, ecosistemas y genes (en otras palabras, la biodiversidad).

Esta pérdida de diversidad biológica es negativa de por sí, pero además, tiene consecuencias negativas en el desarrollo económico: constituye la base de nuestros alimentos, las fibras, las bebidas y los medicamentos que necesitamos, así como de los procesos industriales y las actividades pesqueras y agrarias de las que depende nuestra vida. El nivel de exigencia en materia de protección del medio ambiente es cada vez más alto debido a que el aumento de vertido de contaminantes en las aguas, es cada vez más continuo y siempre en relación proporcional del desarrollo industrial.

El problema de la contaminación de las aguas es, sin duda, uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal. Los distintos estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación tiene, generalmente, un origen químico. Los principales agentes contaminantes son pesticidas, hidrocarburos y metales pesados. Los metales pueden provenir de efluentes urbanos (alimentos, productos

  <div> COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN  DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO  Y ALGINATO/ALÚMINA </div>			Punto de información:
CODI: DOC1-s01	Revisión: 00	<a href="#">GESDOC</a>	Página 14 de 207
INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO			

farmacéuticos, cosméticos, productos de limpieza, etc.) y de fuentes industriales (industrias papeleras, pinturas y pigmentos, recubrimientos, etc.).



La recuperación de metales de efluentes acuosos puede llevarse a cabo de acuerdo a diferentes tratamientos. Además de los tratamientos mecánicos de las aguas residuales (sedimentación) o de los biológicos (lodos activados), se utilizan algunos tratamientos químicos para la eliminación de estos metales pesados. Los procesos más comunes implican la precipitación mediante hidróxidos o sulfuros, la oxidación-reducción, intercambio iónico, separación sólido-líquido mediante decantación-flotación y la separación mediante membranas. Pero el mayor inconveniente de estos tratamientos es la formación de lodos que tienen que estar sujetos a restricciones o las bajas eficacias del proceso en el caso de las membranas. De aquí la necesidad de buscar procesos alternativos más económicos basados, por ejemplo, en la utilización de polímeros naturales o sintéticos.

Los principales focos de boro que evidencian su presencia en aguas superficiales provienen de vertidos industriales variados, vertidos urbanos ricos en detergentes y productos de limpieza y productos químicos utilizados sobretodo en la agricultura. Según la Ley 10/1993, la cual ha sido completada con los Decretos 62/1994, 148/1996 y 154/1997 establece un valor máximo de vertido de 3 mg/L de boro.

España es el país con más embalses del mundo por habitante, sin embargo no hemos sabido gestionar este recurso natural. Así lo demuestran los más de 500.000 pozos ilegales, la pérdida de una quinta parte del agua urbana en redes obsoletas, el hecho de que sólo depuremos la mitad de las aguas residuales urbanas, los 10.000 vertidos industriales al año y la desaparición de más del 60% de los humedales.

Nuestro consumo de agua es insostenible. En la costa mediterránea no caben otros 150 campos de golf 'sostenibles' y el regadío ha dejado seco a muchos acuíferos y humedales. El regadío consume el 80% del agua en España, muchas veces practicado sólo para cobrar más subvenciones y a costa de producir excedentes.

Y por ello uno de los motivos principales de este proyecto es la eliminación del boro, que es uno de los componentes en aguas residuales y agua de mar, que proporciona

 		<i>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</i>		Punto de información:	
CODI: DOC1-s01		Revisión: 00		<a href="#">GESDOC</a>	
Página 15 de 207					
INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO					

problemas a la hora de ser eliminado. Por este motivo, este proyecto puede ayudar dentro del ámbito de trabajo de las depuradoras y desalinizadoras.

Como tal, el material que aquí se presenta, se encuentra todavía en proceso de diseño, validación y futuras revisiones y mejoras ya que tan solo es un parte basada en investigaciones pasadas, presentes y las que darán a lugar.

Para tal fin, este proyecto presenta un prototipo de Sistema de Información para la Gestión de documentos que podrán ser aprovechados en futuras revisiones y mejoras, utilizando la misma base de gestión documental.

Cabe destacar que el trabajo que se discute en este proyecto es producto del esfuerzo y dedicación especial de un equipo de profesores y/o tutores, amigos y terceras personas implicadas en la elaboración, apoyo, revisión y aprobación de este proyecto, sin ellos esto no sería posible.

## 2. ALCANCE DE LA CERTIFICACIÓN



El sistema de Gestión de calidad y medioambiental, es de aplicación en todas las secciones de este proyecto en sus respectivas partes:

- Búsqueda bibliográfica, estado del arte,
- fabricación de perlas,
- estudio de la adsorción,
- análisis de muestras OBSEA y
- redacción del proyecto.

## 3. OBJETIVOS DEL SISTEMA DEL PROYECTO

Los objetivos de este proyecto son;

- Garantizar el control de mis procedimientos,
- control y minimización del impacto ambiental,
- máxima seguridad y salud laboral en el ámbito de trabajo en el laboratorio,
- estudiar la influencia del pH, tipo de perla en la adsorción del boro en perlas de alginato y alginato /alúmina, secas y húmedas

  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>			Punto de información:
<b>CODI: DOC1-s01</b>	Revisión: <b>00</b>	<a href="#"><b>GESDOC</b></a>	Página 16 de 207
<b>INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO</b>			

- estudiar las isotermas y cinéticas de adsorción del boro en perlas de alginato y alginato /alúmina, secas y húmedas,
- optimizar el proceso. Estudiar la dosis de adsorbente para obtener la máxima adsorción del boro ,
- estudiar la desorción y el estudio dinámico( columnas) de las perlas y
- colaborar con OBSEA en el análisis de muestras de agua de mar.

Por todo esto el proyecto integra varios puntos de las normativas **UNE EN ISO 9001:2000**, la **UNE EN ISO 14001:2004** y se harán en base a la ISO 9001:2000 y su correspondencia con ISO 14001:2004 que se detallan más adelante en el manual de proyecto.

## **4. MANUAL DE PROYECTO**

### **4.1. Introducción**

En este manual se explica brevemente en qué consiste y se añade información la cual ayudará a entender aspectos varios que tienen que ver con este proyecto.

En primer lugar, respecto a la normativa **UNE EN ISO 9001:2000** y la **UNE EN ISO 14004:2004**, se van a utilizar varios puntos descritos en estas normativas para la redacción de este proyecto, con el único objetivo de ayudar a tener un documento más técnico y claro. A su vez, después de leer muchos proyectos, uno se da cuenta que la gente sigue haciendo proyectos físicos, aunque la entrega es digital, lo que implica, pues en una era en que la tecnología está por encima de casi todo, se sigue haciendo los proyectos iguales que antaño, solo que en vez de entregarlos imprimidos, se da un CD, DVD, que medioambientalmente cumple, ¿pero tecnológicamente? Por eso quiero introducir un nuevo formato de proyecto que sea totalmente compatible con los formatos antiguos y a más que incluya integrado el formato antiguo.

Este va a ser un proyecto más interactivo, por eso se ha incluido incluir un índice interactivo, el cual nos va a permitir navegar por todo el proyecto desde cualquier página de él, sin tener que hacer búsquedas manuales o visuales, a través de hipervínculos. A parte también, se incorpora un documento **INPUT-s01/001 Listado de documentos**, en el cual se podrá acceder a todos los procedimientos de forma independiente. Todo esto se explica detalladamente en este manual más adelante.

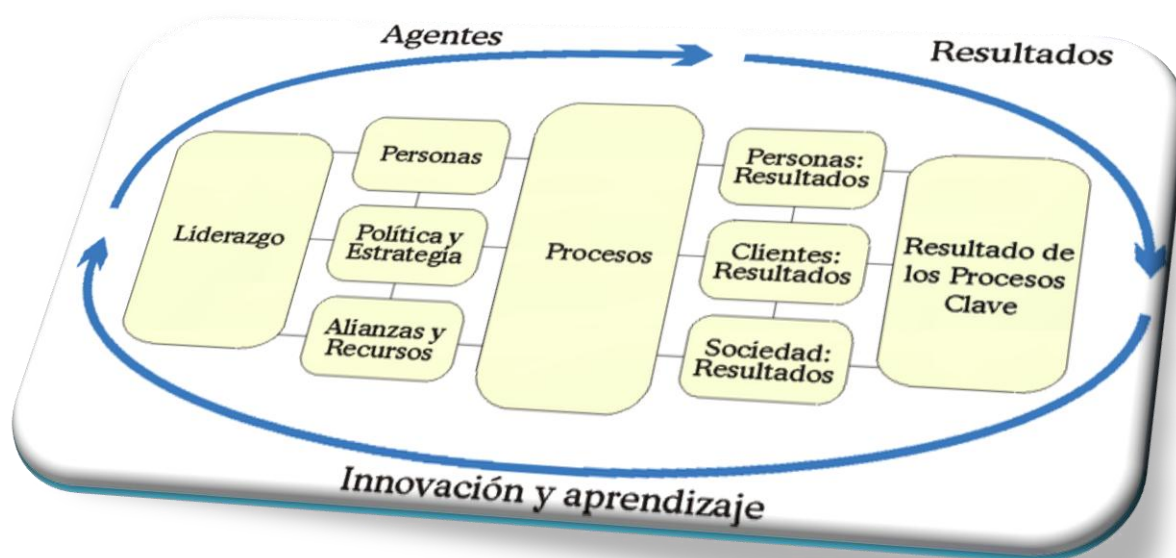
Cualquier copia impresa de este documento sin marca del punto de información al que pertenece, se Considerará:  
CÒPIA NO CONTROLADA





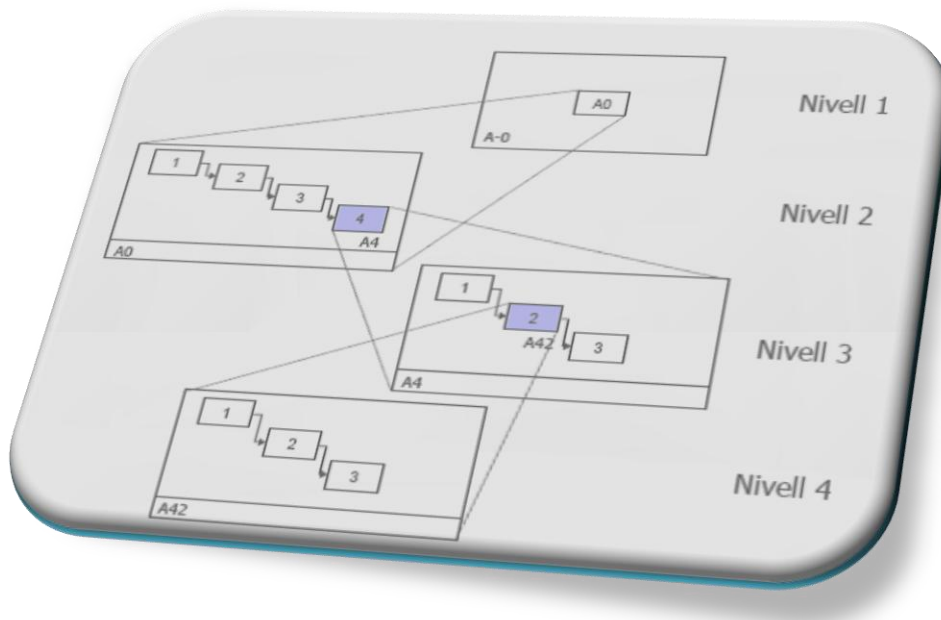
## INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO

En segundo lugar, voy a incluir unos diagramas de gestión del proyecto, objetivos los cuales son esquematizar las partes realizadas del proyecto. La base teórica para estos diagramas es el modelo de la EFQM de Excelencia (FQM: 'European Foundation for Quality Mode' es una organización que se ha dedicado a "tangibilizar" los principios de la calidad total para que sean aplicables a las organizaciones. Para ello ha desarrollado un modelo de gestión de la Calidad Total o Excelencia.), se basa en la siguiente premisa: la satisfacción del cliente, la satisfacción de los empleados y un impacto positivo en la sociedad se consiguen mediante el liderazgo en política y estrategia, una acertada gestión de personal, el uso eficiente de los recursos y una adecuada definición de los procesos, lo que conduce finalmente a la excelencia de los resultados empresariales. Cada uno de estos nueve elementos (criterios) del modelo (figura 4.1.1) se evalúan (otorgando hasta un máximo de puntos para cada criterio) y ponderan (porcentualmente) para determinar el progreso de la organización hacia la excelencia.



**Figura 4.1.1. Modelo EFQM.**

Estos diagramas son un Modelo de identificación de Procesos que utiliza la metodología IDEF0 y que cumple con los requisitos del Modelo EFQM de Excelencia y de la Norma ISO 9001.



Respecto a la normativa **UNE EN ISO 9001:2000**, la **UNE EN ISO 14004:2004** y, estos son los puntos de la normativa ISO 9001:2000 con los que cumple el proyecto y sus respectivas correspondencias con ISO 14004:2004.

#### **4.2. Normativa ISO aplicable al proyecto**



ISO (la Organización Internacional de Normalización) es una federación mundial de organismos nacionales de normalización (organismos miembros de ISO). Véase **UNE-EN-ISO 9001:2000**.

Los puntos que se aplican a este proyecto son;

El punto 4.2 y que es, Requisitos de la documentación;

Punto 4.2.1 Generalidades. La documentación del sistema de gestión de la calidad debe incluir:

- Un manual de la calidad, en este caso manual de Gestión del proyecto.
- los procedimientos documentados requeridos en esta norma internacional y
- los registros requeridos por esta norma internacional (véase 4.2.4).

  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>			Punto de información:
<b>CODI: DOC1-s01</b>	Revisión: <b>00</b>	<a href="#"><b>GESDOC</b></a>	Página 19 de 207
<b>INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO</b>			

NOTA 1 - Cuando aparezca el término "procedimiento documentado" dentro de esta norma internacional, significa que el procedimiento se ha establecido, documentado, implementado y mantenido.

NOTA 2 - La extensión de la documentación del sistema de gestión de la calidad puede diferir de una organización a otra debido a;

- El tamaño de la organización y el tipo de actividades;
- la complejidad de los procesos y sus interacciones, y
- la competencia del personal.



NOTA 3 - La documentación puede estar en cualquier formato o tipo de medio.

El punto 4.2.2 Manual de la calidad. La organización debe establecer y mantener un manual de la calidad que incluya:

- el alcance del sistema de gestión de la calidad, incluyendo los detalles y la justificación de cualquier exclusión ( véanse los últimos párrafos \*),
- los procedimientos documentados establecidos para el sistema de gestión de la calidad, o referencia a los mismos, y
- una descripción de la interacción entre los procesos del sistema de gestión de la calidad.

El punto 4.2.3 Control de los documentos. Los documentos requeridos por el sistema de gestión de la calidad deben controlarse. Los registros son un tipo especial de documento y deben controlarse de acuerdo con los requisitos citados en 4.2.4.

- aprobar los documentos en cuanto a su adecuación antes de su emisión,
- revisar y actualizar los documentos cuando sea necesario y aprobarlos nuevamente,
- asegurarse de que se identifican los cambios y el estado de revisión actual de los documentos,
- asegurarse de que los documentos permanecen legibles y fácilmente identificables,
- asegurarse de que se identifican los documentos de origen externo y se controla su distribución, y

  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>			Punto de información:
<b>CODI: DOC1-s01</b>	Revisión: <b>00</b>	<b><u>GESDOC</u></b>	Página 20 de 207
<b>INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO</b>			

- prevenir el uso no intencionado de documentos obsoletos, y aplicarles una identificación adecuada en el caso de que se mantengan por cualquier razón.

El punto 4.2.4 Control de los registros. Los registros deben establecerse y mantenerse para proporcionar evidencia de la conformidad con los requisitos así como de la operación eficaz del sistema de gestión de la calidad. Los registros deben permanecer legibles, fácilmente identificables y recuperables. Debe establecerse un procedimiento documentado para definir los controles necesarios para la identificación, el almacenamiento, la protección, la recuperación, el tiempo de retención y la disposición de los registros.

NOTA 1.Todos los requisitos de esta norma internacional son genéricos y se pretende que sean aplicables a todas las organizaciones sin importar su tipo, tamaño y producto suministrado.

NOTA 2.Cuando uno o varios requisitos de esta norma internacional no se puedan aplicar debido a la naturaleza de la organización y de su producto, pueden considerarse para su exclusión.

NOTA 3.Cuando se realicen exclusiones, no se podrá alegar conformidad con esta norma internacional a menos que dichas exclusiones queden restringidas a los requisitos expresados en el capítulo 7.

#### 4.2.1 Correspondencia con normativa 14001:2004 véase **UNE-EN-ISO 14001:2004**.

ISO 9001:2000			ISO 14001:2004
<b>Sistema de gestión de la calidad</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>Requisitos del sistema de gestión ambiental</b>
Requisitos generales	4.1	4.1	Requisitos generales
Requisitos de la documentación	4.2		
Generalidades	4.2.1	4.4.4	Documentación del sistema de gestión ambiental
Manual de la calidad	4.2.2	4.4.4	Documentación del sistema de gestión ambiental
Control de los documentos	4.2.3	4.4.5	Control de documentos
Control de los registros	4.2.4	4.5.3	Registros



## INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO

### 4.3 Gestión de documentos

En cumplimiento con la normativa se va a explicar los códigos y aspectos significativos de los documentos de este proyecto. En primer lugar, hablar del índice interactivo, consiste en el índice normal, con la diferencia que se puede acceder a todos los apartados de los procedimientos del proyecto vinculados mediante el título correspondiente, se puede acceder a el índice interactivo desde cualquier pagina mediante el icono UPC que hay a la derecha en el pie de página.

En segundo lugar, también se dan instrucciones de cómo utilizar el listado de documentos del proyecto, **INPUT-s01/001 Listado de documentos** y a partir de este momento se llamará [GESDOC](#), el GESDOC que es el índice el cual se puede acceder desde la parte del encabezado donde pone GESDOC, las instrucciones de uso están en la página siguiente.

#### 4.3.1 Códigos de documentos

Este proyecto está formado por diferentes tipos de documentos, tanto documentos del propio proyecto como documentos asociados, estos pueden estar en diferentes formatos.

El formato de los códigos es el siguiente, XXX (código del tipo de documento, doc, pdf, articulo, etc, estos se definen más adelante) “número”, “-S”(sección a la que pertenece ) número / número.Ej: XX1-s01/001

Listado de códigos;

Tipo de documento	Abreviatura
Documento	DOC
PDF	PDF
INPUT	INP
Registro asociado	RA
Articulo	AR

##### 4.3.1.1. Abreviatura de los códigos de documentos.





# COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA

Elaborado : Nombre:	Revisado : Nombre:	Aprobado : Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha:	Fecha:	Fecha:

Doc:DOC01-s01/001

Revisión: 00

[GESDOC](#)

Página 22 de 207

## INSTRUCCIONES DEL SISTEMA DE DOCUMENTACIÓN DEL PROYECTO "COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA"

<b>Página:</b>	<b>Documentos</b>	<a href="#">Acceder</a>	Contiene un vinculo y permite navegar entre el					
Código Documento	Nombre	Año	Proceso	Revisión	Tipo de acceso	Acceso	Responsable	Palabras clave
Código	Nombre del Documento	Año de Creación, Aprobación y Revisión del documento en curso.	Código del Proceso en el proyecto	Fecha de Revisión del Documento en Curso	Tipo de acceso a los documentos del proyecto. R: Restringido L:libre	Acceso directo a los documentos del proyecto. R: Restringido L:libre	Responsable/s de:  *identificar y codificar el documento *actualizar *distribuir *pasar a obsoletos *permitir el acceso	Palabras Clave para localizar Documentos

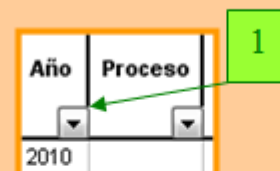
## Sistema de Filtro para Buscar Documentos - Instrucciones de uso

Cada filtro permite acceder a uno de los campos del Sistema de Documentación y escoger uno o varios metadatos.

Código Documento	Nombre	Año	Proceso	Procedimiento p
A0	Orden ascendente	2010		
A1	Orden descendente	2010		
A2	(Todas)	2010		
A3	(Diez mejores...)	2010		
A4	(Personalizar...)	2010		
A5	(Vacías)	2010		
A6	(No vacías)	2010		

### Instrucciones

1-Clicar encima:



2- Escoger el metadato entre todos los que aparecen en el desplegable

3- Para desactivar el Filtro, solo hace falta escoger el paso 2 la opción "Todas"

**Nota :** Se pueden activar diferentes filtros a la vez para acortar la búsqueda





# COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA

Elaborado :  
Nombre:  
Firma:  
Fecha:

Revisado :  
Nombre:  
Firma:  
Fecha:

Aprobado :  
Nombre:  
Firma:  
Fecha:

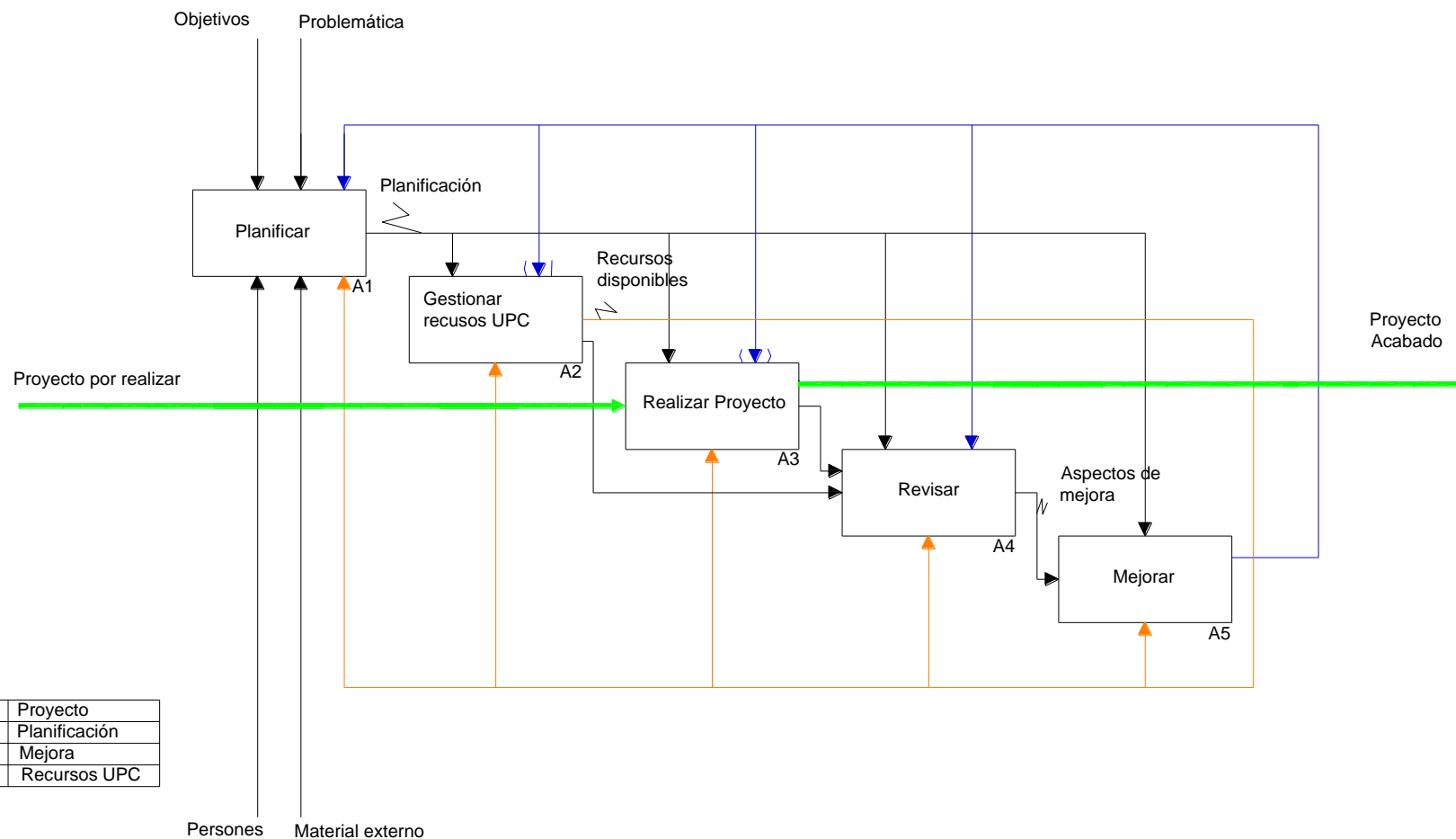
Doc1-s01/002

Revisión: 00

[GESDOC](#)

Página 23 de 207

IDEF A0





# COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA

Elaborado :  
Nombre:  
Firma:  
Fecha:

Revisado :  
Nombre:  
Firma:  
Fecha:

Aprobado :  
Nombre:  
Firma:  
Fecha:

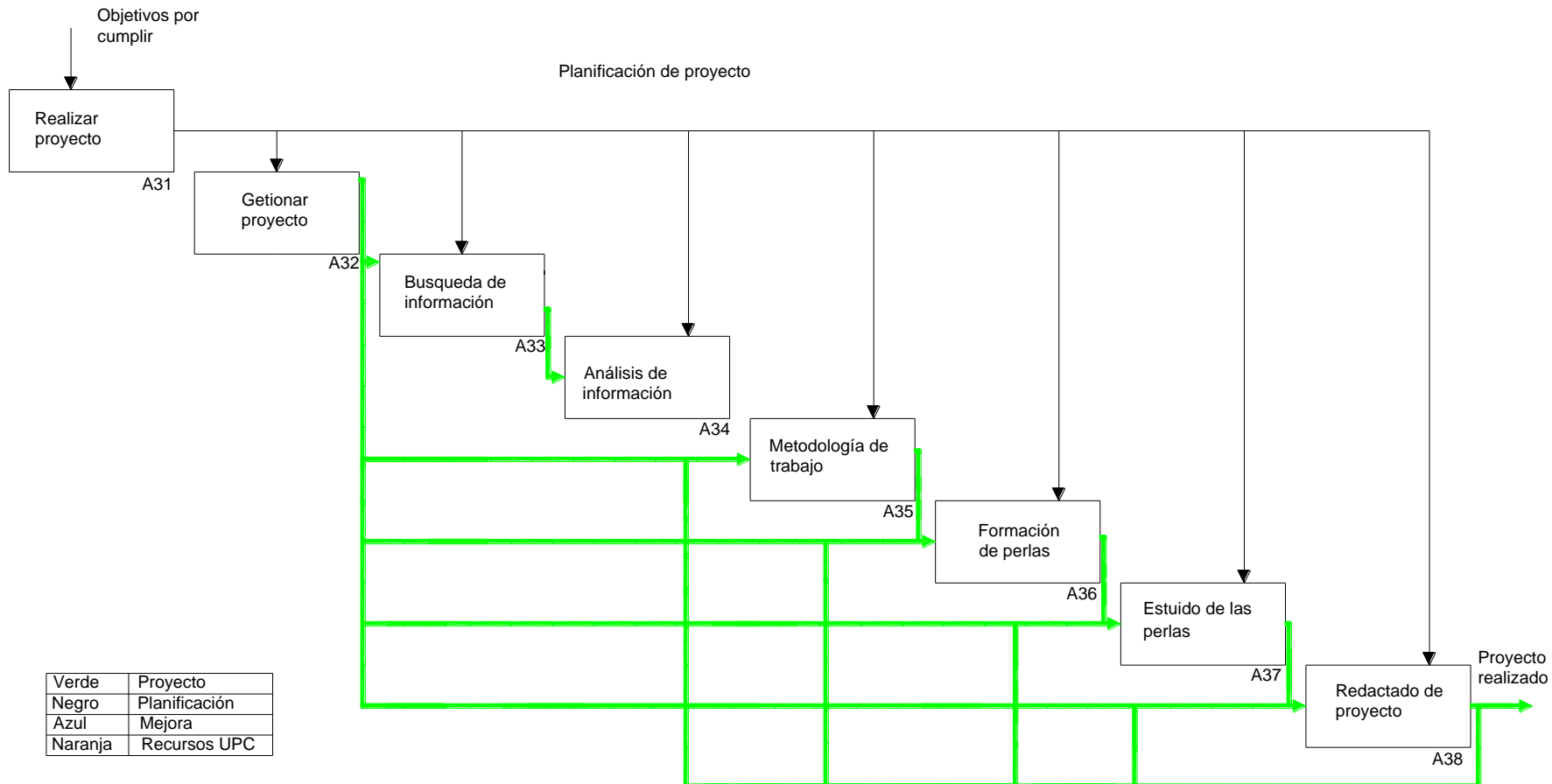
Doc1-s01/002

Revisión: 00

GESDOC

Página 24 de 207

IDEF A1







#### **4.4. OBSEA**

##### **4.4.1 Introducción**

OBSEA es un observatorio submarino ubicado a unos 4 km de la costa de Vilanova i la Geltrú en una zona protegida de pesca, e interconectado a la costa por un cable mixto de energía y comunicaciones. En conjunto con responsables de la elaboración, revisión y aprobación de este proyecto y con OBSEA se ha iniciado una colaboración para el intercambio de información y ayuda mutua.

##### **4.4.2. Organización OBSEA**

###### **Primer laboratorio submarino cableado en España**

El objetivo principal de OBSEA es disponer de un banco de pruebas para desarrollo de instrumentación oceanográfica y ser un observatorio a poca profundidad de diferentes parámetros del medio marino. OBSEA facilita datos en tiempo real de observaciones marinas, manteniendo una base de datos actualizada con los registros históricos. Siendo el acceso a los instrumentos transparente a los usuarios mediante una conexión TCP/IP.

El grupo de investigación SARTI (UPC) y la Unidad de Tecnología Marina (CSIC) han estado trabajando en un prototipo de plataforma oceanográfica que permita en un futuro afrontar los retos que demandan la investigación marina, a nivel científico y tecnológico. Estas iniciativas se enmarcan dentro de los Proyectos Europeos ESONET y EMSO.

###### **Banco de pruebas científico-técnico**

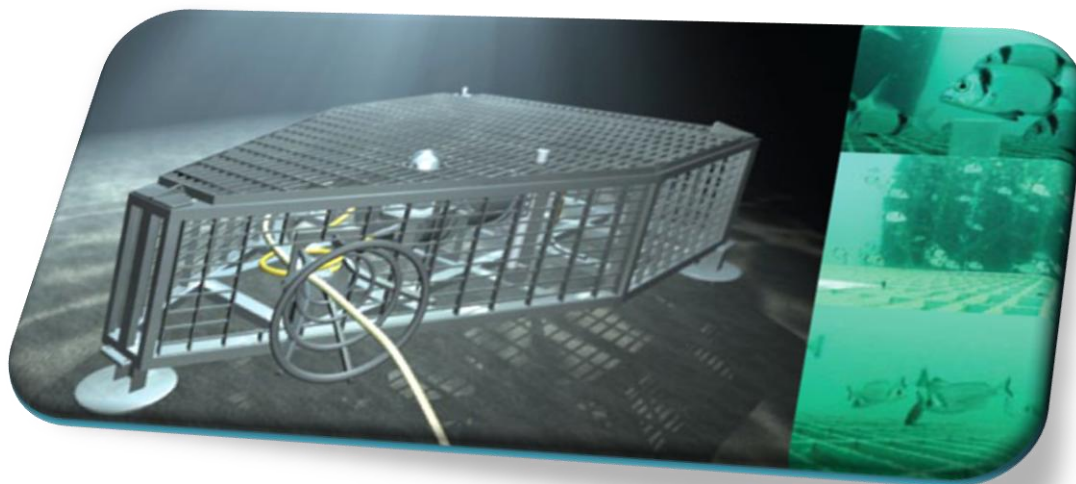
El Observatorio OBSEA construido con criterios de bajo coste, permitirá la investigación y desarrollo de nuevos sensores en tecnología marina. En esta primera etapa de operación OBSEA se han configurado con 3 instrumentos de medida: Una cámara IP que proporciona imágenes del fondo marino en tiempo real, útil para la investigación científica y evaluación de la dinámica de organismos marinos. Un hidrófono de banda ancha para monitorizar un amplio espectro de emisiones acústicas desde naturales hasta antropogénicas y que nos permitirán discernir el estado acústico del medio, su procedencia y causalidad de los fenómenos submarinos. Un CTD para la medida de temperatura, conductividad y presión, que proporciona información de salinidad y va



**INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO**

variaciones térmicas estacionales. Las posibilidades de monitorización del OBSEA no se limitan a estos tres sensores ya que dispone de puertos libres donde incorporar cualquier tipo de instrumento oceanográfico y ampliar, de este modo, la información registrada del medio marino bajo observación.

Con OBSEA se consigue la observación en tiempo real de múltiples parámetros en el medio marino. La ventaja principal de un observatorio cableado es que proporciona energía y un enlace de banda ancha de manera continua a los instrumentos científicos conectados, lo que permite observaciones de largas series temporales y de alta resolución, además de poder cambiar los parámetros de adquisición a conveniencia, completamente inviables en observatorios autónomos con alimentación de baterías y datos almacenados localmente.



**4.4.1.1 Fotografía de la plataforma OBSEA en el mar.**

#### **4.4.3. Objetivo conjunto con OBSEA**

- 🌐 Realizar el análisis de la salinidad y la conductividad de las muestras de agua de mar proporcionadas por OBSEA, con el fin de verificar sus resultados mediante análisis en laboratorio.
- 🌐 Conseguir un procedimiento estandarizado con el fin que cualquier persona responsable del análisis pueda realizarlo sin problemas a partir del documento proceso.



## INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO

- Objetivos futuros, analizar el boro, y materia tóxica que pueda haber en el agua de mar donde está ubicada la plataforma OBSEA.

### **4.4.4. Alcance del objetivo**

- Aplica a las tomas de agua de mar recogidas por OBSEA, el análisis de estas, y más concreto, a los lugares de trabajo con responsabilidades que incluyen participar en la elaboración, revisión y aprobación del documento que se realiza con el análisis.
- El documento constará de metodología, equipo utilizado, conservación de la muestra, tratamientos previos y análisis.

### **4.4.5. Procedimiento**

En primer lugar OBSEA deberá facilitarnos muestras de agua de mar del lugar a analizar, OBSEA seguirá el procedimiento A1-p01 Toma de muestras, el cual está elaborado, revisado y aprobado por el/los responsable/s del departamento correspondiente que decida OBSEA. Una vez recogidas las muestras se deberá tener constancia mediante un registro, R1-p01 Muestras recibidas. Una vez recibidas las muestras en cuestión, se procederá al punto 4.4.5.

En caso de no recibir las muestras, se tendrá que firmar el registro R1-p02 Muestras no recogidas facilitado por OBSEA, se informará al responsable del departamento del laboratorio que se ponga en contacto con el cabeza de departamento de OBSEA para avisar de la incidencia. El aviso podrá ser mediante correo electrónico, con el sello de aprobación correspondiente, que lo valide.

### **4.4.6. Determinación de salinidad del agua de mar**

**Método:** La salinidad de la muestra se determinara por medio de la conductividad eléctrica de la muestra.

**Equipo:** La conductividad se medirá con un conductímetro Crison GLP 32, equipado con una celda mod 5298 y de constante  $10 \text{ cm}^{-1}$  y una sonda de temperatura mod. CAT 5531.

**Conservación de la muestra:** Si la medición de la conductividad no se efectúa el mismo día de la obtención de la muestra, ésta deberá guardarse a  $4^\circ\text{C}$  y protegida de la luz, con





## INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO

el fin de evitar el desarrollo de microorganismos y de posibles reacciones de fotodegradación que pudiesen afectar la conductividad de la muestra.

**Tratamiento previo:** Antes de efectuar la medición de la conductividad, la muestra se agitará por lo menos 5 minutos, con el fin de que la solución sea completamente homogénea. De esta muestra se tomarán varias alícuotas (mínimo 3) de 50 ml aproximadamente en vasos de polietileno y se dejarán a temperatura ambiente por una hora.

**Medida de la conductividad:** El equipo se calibrará siguiendo las instrucciones del fabricante, con dos soluciones patrón. Una vez calibrado el equipo se introducen la celda de medición y la celda de temperatura en una solución de referencia de KCl de salinidad 35 (esta solución contiene 32,4356 g de KCl por kilogramo de solución) y se efectúa la lectura de la conductividad. Se repite el mismo procedimiento con la muestra de agua de mar.

**Importante:** La temperatura de la solución de referencia y de la muestra deben ser iguales.

La salinidad se reportará en la escala práctica de salinidad (PSS), calculada a partir de la ecuación dada en "Unesco technical papers in marine science 44. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater".

Una vez acabado el informe de salinidad se enviará a OBSEA, mediante correo electrónico con el sello de la administración o en mano al responsable encargado en cuestión, se formará el registro R1-p03 Informe de salinidad recibido.

Este proyecto está sujeto al procedimiento DOC2-s03 Revisión y Mejora.

## 5. REGISTROS ASOCIADOS

- **R1-p01 Muestras recibidas.**
- **R1-p02 Muestras no recogidas.**
- **R1-p03 Informe de salinidad recibido.**





INTRODUCCION Y MANUAL DE PROYECTO

## 6. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- *Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.*
- *DOC2-s03 Revisión y Mejora.*
- *Dossier; Gestión integrada de calidad medioambiente y seguridad laboral. Rovira i Virgili, 2007.*
- *UNE EN ISO 14004:2004.*
- *UNE EN ISO 9001:2000.*





**BORO**

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

## 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es describir la documentación implicada en el proceso de información y consulta de la teoría relacionada con el Boro, para asegurar que se cumplen con los requisitos mínimos para poder entender con satisfacción este proyecto.

## 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este documento aplica a la búsqueda de información sobre el Boro, descripción escrita de estas y más concreto, a los lugares en el ámbito de trabajo con responsabilidades que incluyen participar en la elaboración, revisión y aprobación de este documento.

## 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO

### 3.1. Breve comentario histórico

Los compuestos derivados que contienen boro, B, como el ácido bórico,  $H_2BO_3$ , y el bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), se conocen desde los tiempos de los egipcios y más tarde fueron sustancias familiares para los alquimistas árabes. En el antiguo Egipto la momificación dependía del natrón, un mineral que contenía boratos y otras sales comunes. En China se usaban ya cristales de bórax hacia el 300 a.C., y en la antigua Roma se utilizaban compuestos de boro en la fabricación de cristales. A partir del siglo VIII los boratos fueron usados en procesos de refinación de oro y plata.





Los persas y los árabes también lo conocieron y utilizaron. Se supone que la palabra bórax deriva del árabe "borac" o "buraq" que aparece en estudios anteriores o contemporáneos a Cristo y que significa fundente. Durante bastante tiempo la composición química de estos cuerpos permaneció ignorada.

El bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) es la sustancia a partir de la cual Homberg obtuvo el ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en 1702, aunque no fue posible aislar el boro como elemento hasta 1808. Las investigaciones realizadas en ese año, por J.L. Gay-Lussac y L.T. Thénard en Francia y por H. Davy en Inglaterra, lograron el aislamiento casi simultáneo pero de forma independiente, de una forma impura del elemento no libre en la naturaleza, mediante reducción de su óxido ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) por el potasio. Este elemento recibió el nombre de boro, era un polvo negruzco, amorfo, de escasa pureza que fue la única forma de boro conocida hasta que en 1909, Weintraub obtuvo por primera vez boro fundido, al calentar una mezcla de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  con un arco de corriente alterna.[1]

### **3.2. Naturaleza y compuestos**

La presencia del boro en la naturaleza como elemento es escasa, alrededor de 3g por tonelada de la corteza terrestre. Por consiguiente, el modo de encontrar boro en el ecosistema es por medio de sus compuestos. El compuesto más abundante del boro es la turmalina, que es un mineral aluminosilicato que contiene alrededor de un 10% de boro. Pero la fuente principal de obtención de boro es el bórax, que se logra por medio de la erosión de minerales silicados, como la turmalina, que acaban formando yacimientos de boratos en regiones áridas.

El ácido bórico, la kernita ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), el boronatrocalcita ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y la colemanita ( $2\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) son también compuestos importantes del boro en el medio ambiente.

#### **3.2.1. Distribución del boro en la naturaleza**

El boro es uno de los elementos constitutivos de la corteza terrestre, formando parte de la litosfera en la cantidad de 0,0003 %.





**BORO**

Debido a la solubilidad de la mayor parte de los boratos y a la volatilidad del ácido bórico, se le encuentra también más concentrado en la hidrosfera (en un 0,001 %); asimismo se le halla en todas las sedimentaciones de origen marino.

La siguiente tabla muestra la composición de los minerales de boro más importantes:

NOMBRE	COMPOSICIÓN	YACIMIENTOS
Kernita (rasorita)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	California
Bórax de lagos desecados (de aguas salinas)		California
Colemanita	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	California
Pandermita	$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Turquía
Boro-natrocalcita	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot \text{NaBO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Argentina, Chile, Perú
Ulexita	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot \text{NaBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	California
Bórax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	California
Ácido bórico	$\text{H}_2\text{BO}_3$	Italia
Boratos índicos	Boratos de Ca y Mg	India

**Tabla 3.2.1.1. Composición de los minerales del boro.**

La aparición de minerales de boro primarios tiene su origen en los fluidos con  $\text{H}_3\text{BO}_3$  procedentes de un magma y de su interacción con las rocas encajantes. No aparecen en grandes cantidades. El valor medio de la concentración es de 10 ppm. En las rocas sedimentarias aparece fundamentalmente como boratos sódicos; [1]



**Figura 3.2.1.1. Roca sedimentaria.**



### **3.2.2. El boro en la corteza terrestre**

La concentración del boro en la corteza terrestre es aproximadamente de 10 ppm. Actualmente se sabe que el boro es mucho más abundante en rocas sedimentarias (véase figura nº1 (300 ppm) que en rocas ígneas (3 ppm), esta diferencia es consecuencia de tres características: el boro es sublimable, la no preferencia del boro por las fases fundidas (elemento incompatible), su alta movilidad en la fase acuosa y su fuerte afinidad por minerales arcillosos (elemento litófilo).

El boro llega a la corteza terrestre a través de diferentes vías;

- La precipitación atmosférica, que contiene pequeñas cantidades de boro en disolución,
- el vulcanismo y la actividad geológica análoga, que liberan roca fundida con concentraciones variables de boro y
- también a través de fluidos del océano a la corteza oceánica en forma de sedimentación y diagénesis.

Las vías de salida del boro cortical son la erosión y los procesos de subducción de placas. El boro tiende a concentrarse en las fases residuales de la parte fundida, los elementos que componen la masa de magma se solidifican en función de su punto de fusión y de su compatibilidad con la fase sólida, de esta forma, en los sucesivos estadios de la solidificación, la concentración de los elementos incompatibles (entre ellos el boro) va aumentando en el magma, hasta que finalmente se tiene un líquido formado por elementos incompatibles que acaban solidificándose.

Durante el deterioro de rocas submarinas, las rocas ígneas se degradan y forman minerales arcillosos que adsorben boro del agua marina, de esta forma se enriquece en boro la masa de roca. [2,3]

### **3.2.3. El Boro en la hidrosfera**

El boro se encuentra en el agua marina en concentraciones estimadas en 4,6 ppm. Se encuentra como componente de dos moléculas hidratadas; el  $B(OH)_3$  trigonal y el  $B(OH)_4$  tetraédrico. La proporción de las dos formas depende del pH del agua del mar; el equilibrio entre las concentraciones de estas formas se encuentra en un pH entre 8,7 y 8,8, predominando en medios más básicos la forma tetraédrica y más ácidos el trigonal.

## BORO

El boro llega a la hidrosfera desde los continentes mediante el ciclo del agua y por procesos de erosión de rocas, y desde la corteza oceánica por circulación hidrotermal, además también procede de la precipitación atmosférica. [2,3]

### 3.2.4. El Boro en la atmósfera

El boro se encuentra en la troposfera en estado gaseoso en un 97 %, el 3 % restante se encuentra en estado sólido en forma de partículas. Los tiempos de residencia del boro troposférico en forma gaseosa son de 19 a 36 días, para las partículas de boro son de 2 a 6 días.

El boro llega a la atmósfera a través de la evaporación del agua marina, entonces puede volver a los océanos o a los continentes por precipitación. [2,3]

### 3.2.5. Compuestos

El boro no se encuentra libre en la naturaleza. Las fuentes de boro provienen de sus variadas especies minerales. En la tabla 3.2.5.1 se recogen las más importantes. En ella se observa el contenido en porcentaje de óxido bórico que es el indicador de la riqueza en boro del mineral, siendo los cuatro primeros de la tabla los más explotados en el ámbito industrial.

Nombre	Fórmula	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Países
Tínchal	Na <sub>2</sub> O-2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10H <sub>2</sub> O	36,5	E.E.J.U., Turquía
Colemanita	2CaO-3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5H <sub>2</sub> O	50,9	Turquía, Argentina
Kernita	Na <sub>2</sub> O-2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4H <sub>2</sub> O	50,9	E.E.J.U.
Ulexita	Na <sub>2</sub> O-2CaO-5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16H <sub>2</sub> O	43	Turquía, Chile
Hidroboradita	CaOMgO-3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O	50,5	Argentina
Szabelita	2MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	41,4	Rusia

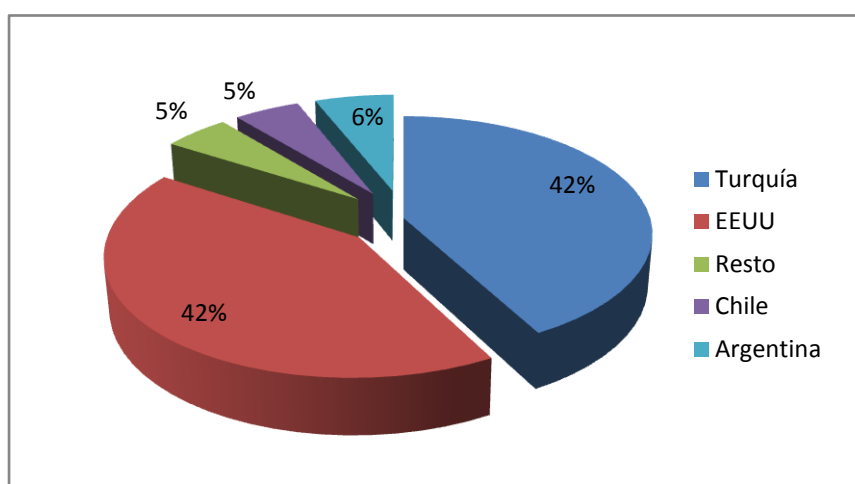
**Tabla 3.2.5.1. Principales minerales de boro.**

Asimismo la tabla recoge los países que cuentan con las mayores reservas de dichos minerales. Como puede verse en el gráfico 3.2.5.1., la producción de compuestos ricos en boro está muy centralizada en dos países como son EE.UU. y Turquía que suponen entre el 80-85 % de la producción mundial, además de contar con las mayores reservas minerales. La producción mundial de boro en 1995 se estimó en  $3 \times 10^6$  toneladas de mineral bruto.

Cinco son los principales compuestos derivados de los minerales anteriormente enunciados que se recogen en la tabla 3.2.5.2., así como su contenido porcentual en óxido bórico y los países productores.

Nombre	Fórmula	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Países productores
Bórax pentahidratado	Na <sub>2</sub> O-2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5H <sub>2</sub> O	47,8	E.E.U.U. Turquía
Bórax decahidratado	Na <sub>2</sub> O-2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10H <sub>2</sub> O	36,5	E.E.U.U.
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56,3	E.E.U.U. Turquía, Chile
Bórax anhidro	Na <sub>2</sub> O 2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,2	E.E.U.U.
Óxido bórico	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	E.E.U.U.

**Tabla 3.2.5.2. Principales derivados de boro.**



**Gráfico 3.2.5.1. Producción de boro mundial.**

Veamos algunas propiedades de los tres principales compuestos derivados del boro.

### 3.2.5.1. Acido bórico

La aplicación más importante de los boratos de sodio y de calcio naturales es, sin duda, la producción de ácido bórico (también denominado sal de Homberg).

El ácido bórico se obtiene mediante la descomposición del mineral con ácido sulfúrico y separando el sulfato metálico subproducto mediante cristalización fraccionada. En la figura 3.2.5.1.1., puede observarse la interrelación de los distintos compuestos y procedimientos para la obtención de ácido bórico.

Este ácido presenta una estructura plana triangular (figura 3.2.5.1.2) unida por puentes de hidrógeno, formando numerosas capas que le confieren unas propiedades lubricantes parecidas a las del grafito. Cada boro emplea orbitales híbridos  $sp^2$  para la formación de enlaces con los oxígenos de los grupos hidroxilos.

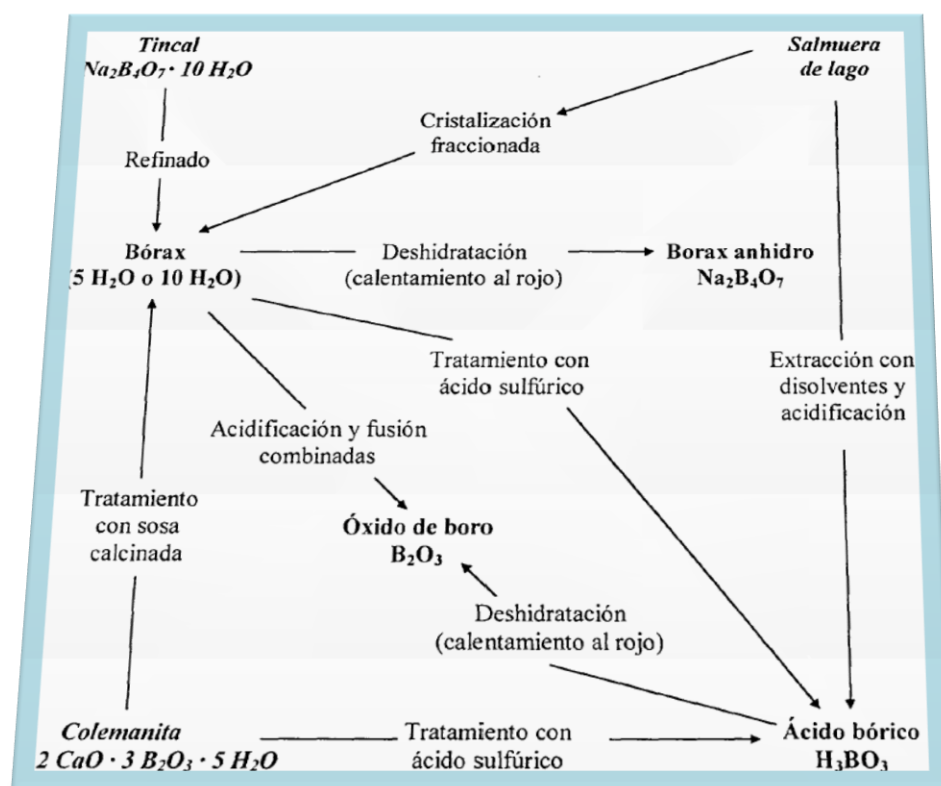
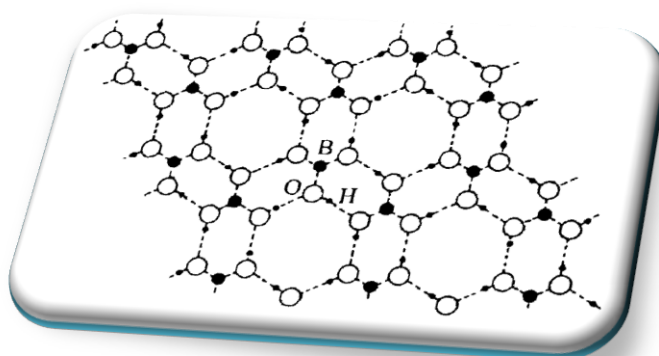
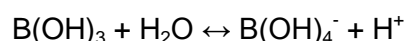


Figura 3.2.5.1.1. Interrelación entre compuestos.

Es estable, relativamente soluble en agua, aumentando su solubilidad al elevar la temperatura.

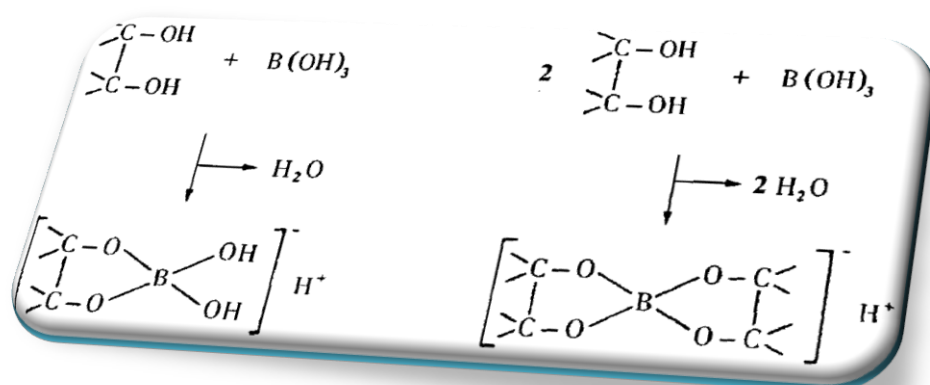
Tª/ °C	0	15	20	25	50	75	100
Peso / % H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	2,7	4,17	4,65	5,44	10,24	17,41	27,53

Es un ácido muy débil con un pK<sub>a</sub> de 9,2 y por lo tanto, tiene muy poca tendencia a ceder protones en disolución acuosa. Se comporta más como ácido de Lewis al tener un orbital estable no ocupado. La disociación del ácido bórico ha sido intensamente estudiada. La opinión general indica que el ácido bórico no se ioniza separando un protón de la molécula y formando el anión H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sino que se forma B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> y H<sup>+</sup> por adición de un OH<sup>-</sup>, comportándose como un ácido, en el sentido más general, tal como los definió Lewis. El ion borato en las soluciones acuosas presenta una estructura en tetraedros. Para disoluciones diluidas, se han calculado las constantes de disociación sucesivas que quedan recogidas en la tabla 3.2.5.1.1. Las disociaciones segunda y tercera no son importantes para explicar las reacciones que tienen lugar en los medios con un pH inferior a 13. De esto se puede deducir que para explicar la gran mayoría de los casos prácticos que ocurren en las aguas, suelos, sólidos. Bastan las especies H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>.



**Figura 3.2.5.1.2. Representación de una lámina de B(OH)<sub>3</sub>.**

El carácter ácido del ácido bórico puede ser modificado al reaccionar con ciertos compuestos, en general, se busca que su acidez aumente. Así, con polioles con los grupos OH- en posición cis (reacción estereoespecífica), el  $B(OH)_3$  forma esterres con gran facilidad. Estos esterres pueden considerarse quelatos aniónicos complejos con el boro en configuración tetraédrica. La fuerza de estos ácidos es similar a la del ácido acético, por lo tanto se produce la exaltación de la acidez del ácido bórico que ahora sí que puede ser valorado por acidimetría.



**Figura 3.2.5.1.3. Representación de la configuración tetraédrica.**

El ácido bórico forma con el alcohol metílico el éster trimetílico  $B(OCH_3)_3$  en medio moderadamente ácido. La reacción está inhibida por la presencia de agua y por lo tanto el medio de reacción suele ser ácido sulfúrico concentrado que actúa como deshidratante.

Este compuesto es volátil con un punto de ebullición de  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta propiedad es interesante a la hora de separar el ácido bórico de otros compuestos, el éster metílico se descompone al recogerlo sobre una disolución acuosa básica, recuperándose el ion borato.

Calentando cuidadosamente el ácido ortobórico ( $H_3BO_3$ ) pierde una molécula de agua y se transforma en ácido metabórico ( $HBO_2$ ), prosiguiendo la calefacción, a temperatura un poco más elevada, el ácido metabórico origina el ácido pirobórico o tetrabórico ( $H_2B_4O_7$ ), finalmente, calcinando se obtiene el óxido de boro ( $B_2O_3$ ).

Las sales del ácido bórico tienen estructuras complejas que implican cadenas y anillos boro -oxígeno. La gran variedad de estas estructuras estables anicónicas del boro hace posible que el ácido bórico y más concretamente el óxido de boro, incorpore otros óxidos metálicos con la consecuente formación de vidrios de borato metálico - óxido de boro. [1]

Disociación	T° - °C	K <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub>	Observaciones
Primera	20	5,25 x 10 <sup>-10</sup>	9,28	Extrapolación a fuerza iónica 0 (∞ dilución)
	25	5,75 x 10 <sup>-10</sup>	9,24	Extrapolación a fuerza iónica 0 (∞ dilución)
	20	17,78 x 10 <sup>-10</sup>	8,75	Agua del mar(19%Cr)
	25	19,50x10 <sup>-10</sup>	8,71	Agua del mar(19%Cr)
	20	7,30 x 10 <sup>-10</sup>	9,41	En agua
	25	5,80 x 10 <sup>-10</sup>	9,24	En agua
Segunda	20	5,00 x10 <sup>-13</sup>	12,3	En agua
	25	1,80 x 10 <sup>-13</sup>	12,74	En agua
Tercera	20	5,00 x 10 <sup>-14</sup>	13,3	En agua
	25	1,60 x 10 <sup>-14</sup>	13,8	En agua

Tabla 3.2.5.1.1. Constantes de disociación del ácido bórico.

### 3.2.5.2. Bórax

Los tipos de aniones más frecuentes en los boratos son, Ortoboratos, Triboratos, tetraboratos y Pentaboratos.

El bórax es un tetraborato: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> que suele llevar entre 5 y 10 moléculas de agua de hidratación. También se formula como Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub> • H<sub>2</sub>O.

El anión está constituido por dos heterociclos de boro, oxígeno e hidroxilos, unidos entre sí. Dos moléculas de boro tienen coordinación tres con estructura plana y los otros dos coordinación cuatro con disposición espacial tetraédrica.

El bórax forma cristales incoloros grandes, que por calentamiento forman una masa vítrea de composición Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>O<sub>4/2</sub>. Es decir, los OH<sup>-</sup> se convierten en dos moléculas de agua y dos oxígenos, éstos comparten boro soldando los restos del primitivo anión tetraborato. La transformación se realiza alrededor de los 400 °C. Posteriormente, la masa se convierte en un vidrio fluido a 878 °C.



Así, tiene gran capacidad, al igual que otros compuestos oxigenados de boro, para disolver óxidos metálicos, formando productos vítreos de color característico según el tipo de metal. Esta propiedad le hace útil en soldadura y recubrimientos ya que permite eliminar el óxido existente en la superficie del metal.

### 3.2.5.3. Óxido de boro

El único óxido importante es el óxido bórico  $B_2O_3$ . Se puede obtener, haciendo arder el boro en aire a unos 700 °C o a partir de los minerales por acidificación y fusión, como se ve en la figura 1.2. El óxido bórico tiene carácter ácido y es soluble en agua, formándose ácido bórico por hidratación. [1]

### 3.2.5.4. Otros derivados

Se puede decir que existen dos categorías entre los compuestos de boro. En una primera categoría incluiríamos los compuestos de gran producción, que son fundamentalmente los expuestos en la figura 3.2.5.1.1. y que van a servir para la obtención de los compuestos de la segunda categoría.

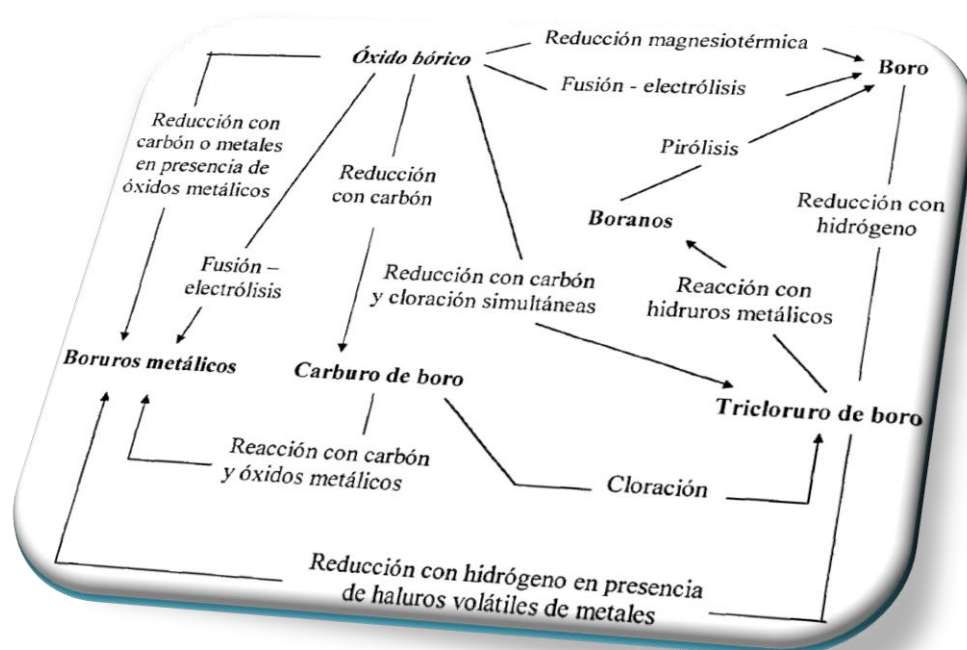


Figura 3.2.5.4.1. Interrelación entre compuestos: reducciones.



## BORO

En este segundo grupo se incluyen los boruros, que presentan una gran variedad de estructuras y que poseen gran dureza y capacidad refractaria; los hidruros de boro o boranos; los haluros de boro y sus aductos que son muy reactivos; los nitruros y carburos de boro con propiedades de gran interés en la obtención de materiales especiales; una gran variedad de boratos de metales de transición; los peroxiboratos o perboratos utilizados como detergentes y blanqueantes; los esteres bóricos; los organoboranos utilizados como insecticidas; las aleaciones de boro; etc.[4-5]

En la figura 3.2.5.1.1. se puede ver las relaciones y procesos de obtención de algunos de estos compuestos a partir del óxido de boro que, como hemos visto en la figura 3.2.5.1.1., puede, a su vez, relacionarse con el ácido bórico y con los principales minerales de boro.

### 3.3. Propiedades físicas y químicas

El boro ocupa el primer lugar del grupo III-A de la tabla periódica de los elementos y es un no metal ligero de número atómico 5. Se le atribuye un peso atómico de 10,811 al presentarse en la naturaleza dos isótopos estables: el  $5B^{11}$  (19,78 %) y el  $5B^{11}$  (80,22 %). El boro está ocupando el grupo anteriormente nombrado junto al aluminio (Al), el galio (Ga), el indio (In) y el talio (Tl). Las propiedades físicas del boro difieren bastante a las de los otros elementos de este grupo (Tabla 3.3.1), en cuanto a, la dureza y al punto de fusión. [6-7]

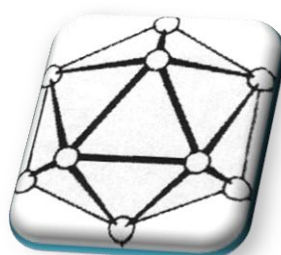
Elemento	P.f., °C	P.eb., °C	Dureza (Escala de Mohs)	Densidad g/cm <sup>3</sup>
B	2300	2550	9,3	2,4
Al	660	2500	2,9	2,7
Ga	29.8	2070	1,5	5,93
In	156	2100	1,2	7,29
Tl	449	1390	-	11,85

**Tabla 3.3.1. Propiedades físicas del grupo III-A.**

El boro metálico es de color negro con brillo metálico, pero es un mal conductor de la electricidad y se obtiene normalmente en forma de polvo.

## BORO

El boro elemental existe en varias formas cristalinas, pero por medio de los estudios de rayos X se ha demostrado que la forma más usual del boro es la romboédrica. La forma romboédrica contiene agrupaciones de átomos de boro situados en los vértices de un icosaedro casi regular, pero forman una estructura compacta ligeramente distorsionada (Fig 3.3.1.). La estructura del icosaedro se mantiene en muchos de los compuestos del boro.



**Figura 3.3.1. Estructura Icosaédrica.**

Otras propiedades físicas importantes del boro se exponen a continuación en la Tabla 3.3.1.

Boro	
Electronegatividad	2,0
Radio Covalente (Å)	0,82
Radio Iónico (Å)	0,20
Radio Atómico (Å)	0,98
Primer Potencial de Ionización (eV)	8,30

**Tabla 3.3.1. Propiedades físicas.**

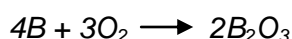
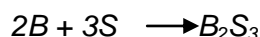
El boro presenta un comportamiento de un no metal a diferencia de, los otros elementos de su mismo grupo que presentan propiedades marcadamente metálicas. Este comportamiento viene demostrado en las reacciones de estos elementos con las soluciones acuosas de ácidos y bases: el boro no reacciona con el ácido clorhídrico, pero los otros elementos de este grupo reaccionan desprendiendo hidrogeno; por otro lado, el boro es capaz de reaccionar con soluciones de álcalis a diferencia de, las sustancias más metálicas de su grupo (In y Tl).

El carácter no metálico del boro se manifiesta en la formación de boruros metálicos. Prácticamente todos los elementos metálicos forman compuestos con el boro en los que

**BORO**

éste actúa formalmente como anión: el cinc, mercurio, talio, estaño y plomo son excepciones en cuanto a metales que no forman boruros.

El boro reacciona con el azufre, S, y el oxígeno a temperaturas elevadas con formación del correspondiente sulfuro y óxido.



El  $B_2Se_3$  se obtiene de la misma manera que el sulfuro. Las otras propiedades químicas del boro se muestran en la Tabla 3.3.2.

Boro	
Número Atómico	5
Masa Atómica (g/mol)	10,81
	1
Estado de Oxidación	+3
Configuración Electrónica	ns2 np1
Entalpía de fusión (kJ/mol)	22,18
Entalpía de vaporización(kJ/mol)	480
Volumen atómico (cm <sup>3</sup> /mol)	4,6

**Tabla 3.3.2. Propiedades químicas.**

El boro es inodoro e insípido; es insoluble en agua, alcoholes y soluciones de álcalis; es soluble en ácido nítrico y sulfúrico y en muchos metales fundidos como el aluminio, el calcio, el cobre, el hierro y el magnesio; el boro no se ve afectado por el aire a temperatura ambiente pero a temperaturas elevadas forma el nitruro BN y el óxido  $B_2O_3$ ; a temperatura ambiente reacciona con el flúor y si calentamos reacciona con el cloro, bromo y azufre.

Es difícil producir boro de una pureza elevada ya que posee un punto de fusión muy alto y es muy reactivo.



## BORO

La estructura electrónica del boro se describe como  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Posee potenciales de ionización muy elevados, siendo muy difícil arrancarle sus electrones de valencia por lo que no existe química asociada con la especie libre  $B^{+3}$ . El estado de oxidación estable es +3 que presenta una alta carga unida a un tamaño muy pequeño (radio iónico de 0,20 Å según Pauling 1960); esta situación facilita la inmediata polarización de los átomos vecinos y la transferencia de la densidad electrónica hacia el boro, es decir, la situación favorecida energéticamente es la compartición electrónica. Por lo tanto, los compuestos de boro son fundamentalmente de naturaleza covalente y se forman gracias a que en el estado excitado, el átomo desaparea sus electrones ( $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ) y forma orbitales híbridos  $sp^2$ . Así, se facilita la constitución de tres enlaces covalentes. Al boro le faltan todavía, dos electrones ( $2p_z^0$ ) para completar el octeto y formar estructura de gas noble; al tener un orbital totalmente vacío, tiene tendencia a actuar como aceptor para formar un cuarto enlace, se comporta como un ácido de Lewis. [4]

Por lo tanto, los compuestos con enlace trivalente pueden formar estructuras tetra coordinadas dotadas de una carga variable según la naturaleza de los ligandos. Cuando el boro forma solamente tres enlaces covalentes, éstos están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero en el mismo plano que el boro. Cuando se forma un cuarto enlace, la disposición en el espacio es tetraédrica.

El enorme punto de fusión del boro (2300 °C) es una propiedad ligada a los fuertes enlaces existentes entre los átomos. Su densidad es 2,34 g/cm<sup>3</sup> y su dureza extraordinaria (raya el rubí). El boro ocupa un puesto único en el desarrollo de la Química Inorgánica. Es posible distinguir cinco tipos de compuestos de boro; cada uno posee sus estructuras individualizadas y su propia sistemática química. Es el único elemento de su grupo (B, Al, Ga, In, Tl) que forma hidruros (boranos) y que se combina con elementos más electropositivos para dar boruros, en los que el boro actúa con número de oxidación -3. Estos cinco grupos son los siguientes:

- Boruros metálicos,
- hidruros de boro y sus derivados,
- trihaluros de boro, aductos y derivados,
- oxo-compuestos: boratos, borosilicatos, peroxoboratos, etc y
- organoboranos y B-N compuestos.



**BORO**

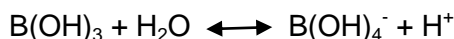
Algunas especies de estos grupos forman complejas estructuras en anillo dando lugar a compuestos bastante atractivos y útiles. Así, algunos sólidos ricos en boro están formados por agregados de 12 átomos de boro que se disponen en los vértices de un icosaedro, confiriendo al material unas propiedades refractarias de estabilidad muy elevada y con un punto de fusión mayor de 2400 °C. Aparte de esta propiedad, dichos compuestos poseen características estructurales, electrónicas y térmicas bastante interesantes. Su estructura se puede acomodar a muchos otros constituyentes, adquiriendo unas amplias y variadas propiedades tales como las que goza el aislante fosfuro de boro ( $P_2B_{12}$ ) o los del conductor carburo de boro ( $C_xB_{1-x}$ ), entre otros. Tabla resumen de las propiedades más relevantes del Boro:

BORO	
Símbolo	B
Número atómico	5
Peso atómico (g/mol)	10,811
Valencia	3
Estado de oxidación	+3
Configuración electrónica	1s22s22p1
Densidad (g/cm3)	2,34
Dureza (Mohs)	9,3.
Punto de ebullición (°C)	4002
Punto de fusión (°C)	2300
Entalpía de fusión (kJ/mol)	22,18
Entalpía de vaporización(kJ/mol)	480
Volumen atómico (cm3/mol)	4,6
Estructura cristalina	romboédrica

**Tabla 3.3.3. Resumen de propiedades más relevantes del Boro.**

### **3.3.1. Solubilidad del Boro.**

El ácido bórico se disuelve endotérmicamente en agua, por este motivo la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura. Sus disoluciones son débilmente ácidas, como resultado del carácter aceptor de electrones del boro y no como tendencia a la donación de protones. El ácido bórico reacciona con el agua, como se puede observar en la Eq. (1), formándose en el equilibrio el anión borato.



La constante de equilibrio para esta reacción ( $K_a = 5.80 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ) es bastante pequeña, siendo la proporción de ácido bórico cerca del pH 7 > 99%. La concentración relativa del anión tetrahidróxidoborato aumenta con el aumento del pH y se convierte en la especie dominante a pH superior a 9. En disoluciones diluidas el ácido bórico es monomérico, pero a concentraciones superiores a 0.1 molar incrementa la presencia de especies poliméricas. La formación de estas especies es el resultado directo de la tendencia que presenta el boro al formar complejos con especies donadoras de electrones, incluyendo el oxígeno unido al propio boro.

Las especies poliméricas del boro más importantes observadas en disolución son los aniones triborato  $[\text{B(OH)}_4]^-$  y  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^-$ , el anión pentaborato  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ , y el anión tetraborato  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ . En la Figura 3.3.1.1. se puede observar la distribución de estas especies a 25°C en una solución 0.4 molar de ácido bórico, La concentración de estas especies puede variar considerablemente con la temperatura y la concentración del ácido bórico en la disolución.

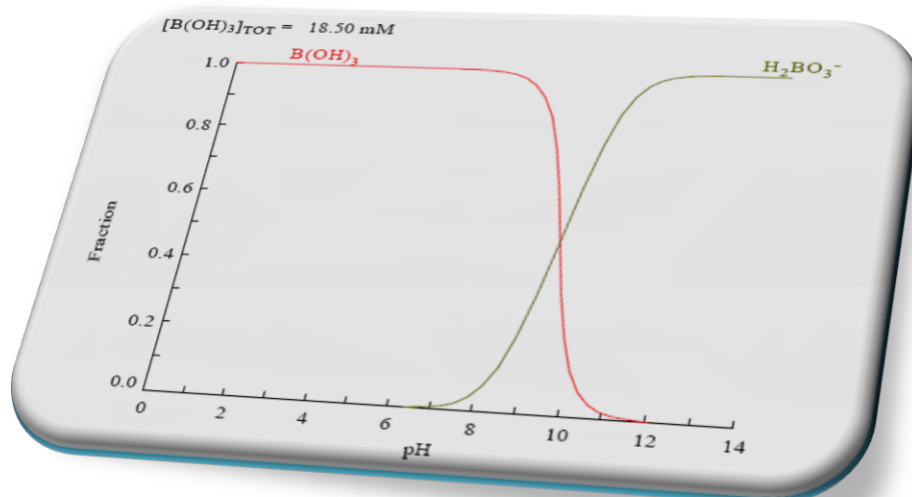


Figura 3.3.1.1. Representación de  $(\text{B(OH)}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-)$  en función del pH

La representación de la relación molar entre  $(\text{B(OH)}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-)$  en función del pH produce una suave curva en la cual se puede observar un punto de inflexión cerca del pH 9.



### **3.4. Toxicidad del boro**

De forma general se puede decir que la tendencia del boro a acumularse en los tejidos animales y vegetales constituye un riesgo potencial para la salud de aquellos que consuman alimentos y aguas con altos contenidos en boro. [8,9]

#### **3.4.1. Toxicidad para el hombre**

La toxicología general del boro es poco pronunciada, ciertos derivados son irritantes especialmente para los ojos y las mucosas gástricas. Los boratos no son ni mutagénicos ni carcinogénicos.

Además, en el hombre, se puede decir que los compuestos de boro no son metabolizables y que no se acumulan en el organismo, a excepción de leves depósitos en los huesos.

Por otro lado, la exposición individual al boro por contacto con productos, como los detergentes, es despreciable ya que el boro se absorbe débilmente a través de la piel sana y el riesgo de exposición por inhalación es también débil. Por consiguiente, la fuente principal de exposición diaria al boro de cada persona es a través de la absorción por vía alimentaria: dieta y agua potable. [3]

#### **3.4.2. Efectos clínicos**

El ácido bórico se absorbe bien a través del canal gastrointestinal, de las heridas abiertas y de las cavidades serosas. El borato se distribuye a través del cuerpo con afinidad por el cerebro, el hígado y el riñón. El 50 % del ácido bórico es excretado en la orina después de 12 horas y el resto se elimina durante un periodo de 5 a 7 días,

Son escasas las intoxicaciones severas y fatales después de una ingestión oral aguda de ácido bórico o boratos pero son más frecuentes después de una aplicación dermal sobre la piel raspada o quemada, o después de una ingestión crónica o múltiples exposiciones. La muerte sobreviene por lesión renal y conmoción y colapso circulatorio que ocurre varios días después de la ingestión. En el caso de aplicaciones dérmicas, la toxicidad puede ser retrasada algunas horas, las manifestaciones dermatológicas pueden necesitar de 3 a 5 días para desarrollarse completamente.







**BORO**

Los niños son más susceptibles de sufrir una intoxicación que los adultos. Cabe destacar el hecho de que, estudios recientes de exposición subcrónica y crónica de ácido bórico y bórax sobre animales de laboratorio (ratones, ratas, conejos y perros) han demostrado claramente que los efectos tóxicos del boro se manifiestan esencialmente a nivel de reproducción. Después de una exposición repetida a dosis elevadas de ácido bórico o bórax sobre estos animales, se han observado efectos sobre la fertilidad y el desarrollo de los fetos. [10]

Los síntomas por intoxicación son;

- Síntomas gastrointestinales: náuseas, vómitos, diarrea, son los más comunes después de una exposición de cualquier tipo,
- lesión renal: no es común, salvo en intoxicaciones severas o ingestión crónica,
- hipotermia o hipertermia,
- hipotensión y fibrilación atrial. Shock y colapso después de varios días de exposición,
- insomnio, debilidad, irritación, convulsiones; habitualmente después de exposiciones crónicas o múltiples,
- oliguria, anuria, insuficiencia renal; después de varios días de exposición,
- acidosis metabólica tras ingestión de aproximadamente 280 g de ácido bórico,
- erupción cutánea eritematosa, descamación; en las palmas, plantas de los pies y nalgas y
- aumento de la excreción de riboflavina.

### **3.4.3. Toxicidad para las plantas**

El boro es un elemento esencial en la nutrición y crecimiento de las plantas pero existe una dualidad micronutriente-tóxico de tal forma que se requiere una concentración mínima para la supervivencia de la planta pero una concentración excesiva produce efectos negativos y disminuye el rendimiento de la producción. Además, el margen entre deficiencia y toxicidad es estrecho y diferente para cada planta. La tolerancia de las distintas especies de plantas está en función de su velocidad de acumulación de boro y no en la resistencia de los distintos tejidos a la toxicidad; así, las plantas tolerantes acumulan boro a una velocidad muy baja mientras que las plantas sensibles lo hacen muy rápidamente. Puede observarse que los cítricos y los frutales son las especies más







**BORO**

sensibles. Existen, así, unos niveles óptimos de boro para cada cultivo, suelo y en las aguas de regadío.

Las carencias de boro en las plantas se manifiestan, generalmente, a través de falta de vigor y del debilitamiento de las yemas terminales y de las hojas jóvenes. Las hojas van perdiendo su color verde, muestran manchas cloróticas irregulares, se retuercen y deforman, presentan necrosis y acaban por morir. [3]

#### **3.4.4. Rango de toxicidad**

La dosis mínima tóxica o letal no está bien establecida, puesto que existe una variación individual muy importante.

Estudios realizados han demostrado que de 10 a 20 gramos de ácido bórico fueron tolerados por niños y de 30 a 297 por adultos, no apareciendo serias manifestaciones de toxicidad pero si se observaron, en algunos casos, vómitos, diarrea y dolor abdominal.

Los estudios indican también que las exposiciones crónicas producen una proporción de mortalidad elevada, especialmente en el caso de niños.

#### **3.4.5. Estándares en lugares de trabajo**

##### **3.4.5.1. TLV - TWA (recomendados por el ACGIH)**

TLV-TWA: Valor límite umbral - media ponderada en el tiempo. Es la concentración límite ponderada para una jornada normal de 8 horas y 40 horas semanales, a la cual la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos repetidamente, día tras día, sin sufrir efectos adversos.

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

- Tetraboratos, sales de sodio, anhidro: 1 mg/m<sup>3</sup>
- Tetraboratos, sales de sodio, pentahidrato: 1 mg/m<sup>3</sup>
- Tetraborato, sales de sodio, decahidrato: 5 mg/m<sup>3</sup>.

##### **3.4.5.2. OSHA-PEL (recomendados por el OSHAS 18001)**

Esta especificación Occupational Health and Safety Assessment Series (OHSAS) proporciona los requisitos de un sistema de gestión de seguridad y salud laboral (SSL),





que capacite a una organización para controlar sus riesgos de SSL y mejorar su actuación.

*PEL: Permissible Exposure Level.* Límite de exposición permitido, mismo significado que TLV.

- Tetraboratos, sales de sodio, anhidro: 10 mg/m<sup>3</sup>
- Tetraboratos, sales de sodio, pentahidrato: 10 mg/m<sup>3</sup>
- Tetraborato, sales de sodio, decahidrato: 10 mg/m<sup>3</sup>.

### **3.4.6. Dosis diaria admisible**

Estudios recientes realizados por la Unión Europea, estiman que la absorción media diaria de una persona adulta sana está entre 1,6 a 4,5 mg de boro y que aumenta hasta valores comprendidos entre 2,4 a 7,0 mg de boro para dietas estrictamente vegetarianas. Estos valores no tienen en cuenta el aporte de boro por otras fuentes que no sean los alimentos. [10]

A partir de 1993 diversos organismos científicos entre los que destacan el I.P.C.S. (Programa Internacional de Seguridad Química), el I.E.H.R. (Instituto para Evaluar Altos Riesgos en Estados Unidos) y el E.C.E.T.O.C (Organización Científica Europea de Industria Química) junto con la O.M.S. (Organización Mundial de la Salud) han intentado establecer una dosis diaria admisible (DJA) para un adulto. Para ello se han basado en los estudios toxicológicos realizados sobre diferentes especies animales y han tenido en cuenta la exposición del hombre por su régimen alimentario. Las bases de datos manejadas son consideradas de gran fiabilidad y contienen algunos datos sobre estudios en seres humanos voluntarios.

Esta dosis se calcula a través de los valores sin efectos perjudiciales observados en animales, este dato se divide por un factor de seguridad que tiene en cuenta la extrapolación de los resultados obtenidos para los animales al hombre y cualquier otra incertidumbre observada (confianza en los bancos de datos; diferencias entre las especies estudiadas y el hombre; diferencias de sexo de la población humana; naturaleza, gravedad y reversibilidad de los efectos; datos complementarios en el hombre; etc.).



**BORO**

La O.M.S. ha decidido utilizar un valor de 100 para este factor de seguridad (valor considerado excesivamente conservador) mientras que E.C.E.T.O.C utiliza un valor entre 100 y 30 ya que tiene en cuenta datos de ensayos más recientes y fiables. A su vez, el valor obtenido se multiplica por el peso medio corporal de un adulto. Considerando un valor corporal de 60 Kg, los valores de DJA obtenidos son de 5,3 y 19,2 mg B /diarios para la O.M.S. y E.C.E.T.O.C respectivamente. Estos valores son superiores a los estimados para la absorción media diaria de una persona adulta sana a partir de la dieta y por lo tanto, considerando los valores del E.C.E.T.O.C (reflejan la opinión de la Unión Europea) existe un exceso de entre 17,6 a 14,7 mg B/diarios (entre 16,8 a 12,2 mg B/diarios para dietas vegetarianas) que pueden provenir de otras fuentes como por ejemplo del agua potable.

### **3.5. Aplicaciones industriales**

El ácido bórico y sus derivados se utilizan como materia prima portadora de boro en un gran número de procesos industriales, esto es posible por las buenas y variadas propiedades de dichos compuestos. En la tabla 1.6 se indican las propiedades más sobresalientes, desde un punto de vista industrial, y la posible aplicación asociada.

Propiedades	Aplicaciones
Carácter ácido - base Capacidad tamponante	Metalurgia, recubrimientos superficiales, fotografía, colorantes, industria textil
Mi ero nutriente - tóxico	Agricultura, fertilizantes, pulverizadores foliares, insecticidas, herbicidas, pinturas de carácter fungicida
Formación de poliestructuras	Vidrios boro silicatados, fibra de vidrio, fritas y esmaltes, cerámicos
Acción disolvente	Metalurgia, soldadura.
Carácter refractario Dureza	Metalurgia, composites, retardantes del fuego, abrasivos
Moderador neutrónico	Industria nuclear
Blanqueante	Detergentes
Agente reductor Catalizador	Petroquímica, industria química y farmacéutica
Inhibidor de corrosión	Refrigerantes auto moción
Reacción cis-diol	Adhesivos de base almidón, detergentes
Carácter antiséptico	Farmacia — colirios

**Tabla 2. Propiedades industriales y aplicaciones del boro.**



### 3.5.1. Aplicaciones y derivados

En la figura 3.5.1.1. se observa los porcentajes de boro en función de los usos. Puede observarse que destaca su uso en la fabricación de compuestos de vidrio seguido de la utilización en las formulaciones de los productos de limpieza.

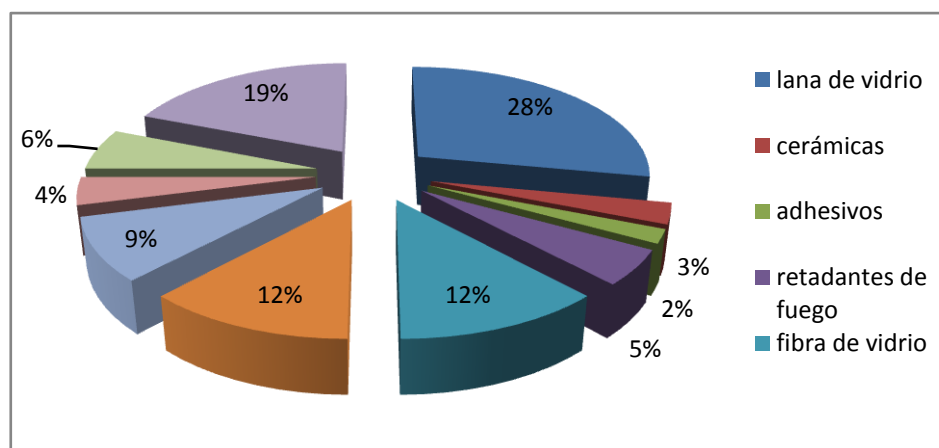


Figura 3.5.1.1. Porcentajes de aplicaciones del boro según sus utilidades

En la tabla 3.5.1.1. Puede, a su vez, observarse los principales compuestos refinados de boro y sus principales aplicaciones industriales.

Nombre	Fórmula	Aplicaciones
Bórax pentahidratado	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fertilizantes, cerámicos, fibra de vidrio, metalurgia, detergentes
Bórax decahidratado	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Aplicaciones nucleares, adhesivos, detergentes
Acido bórico	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Retardantes al friego, vidrio, insecticida, aplicaciones nucleares
Bórax anhidro	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	Cerámicas, fritas, vidrio
Óxido bórico	$\text{B}_2\text{O}_3$	Fritas, cerámicas

Tabla 3.5.1.1. Aplicaciones de los principales compuestos del boro

A continuación se van a describir detenidamente las aplicaciones más relevantes de los derivados del boro:



### **3.5.1.1. Vidrios y esmaltes**

La industria vítrea (vidrios, cerámica, esmaltes) es una de las mayores consumidoras de compuestos de boro con casi la tercera parte de la producción total de boratos.

En la fabricación del vidrio de borosilicato y otros similares, es esencial el  $B_2O_3$  contenido en el bórax para facilitar la fusión, el afinado y la conformación; para evitar la desvitrificación, para comunicarles el bajo coeficiente de dilatación que les es característico (vidrio tipo pyrex) y para mejorar algunas propiedades como el color, la durabilidad, la dureza, el brillo y la resistencia de los artículos acabados. El óxido bórico es igualmente esencial en la fabricación de vidrio óptico para poder obtener el índice de refracción necesario. Para mantener la relación adecuada álcali - ácido se añaden cantidades sustanciales de ácido bórico, además del bórax.

El bórax y el ácido bórico se usan en la producción de envases de vidrio, artículos novedosos de cristal, vidrio para la construcción, vidrio plano, vidrio de laboratorio y farmacéutico, fibra de vidrio (aislamiento, textil), esmaltes y recubrimientos vítreos, loza, porcelana decorativa e industrial, etc.

### **3.5.1.2. Metalurgia y soldadura**

La producción total de aleaciones de boro es de varios miles de toneladas al año, aunque el contenido en boro de alguna de ellas es bastante bajo. La aleación ferrobورو conteniendo un 15 % de boro es, probablemente, la más importante. El boro presente en los aceros aumenta su templabilidad, para ello se emplean cantidades muy pequeñas, nunca mayores del 0,003% como es el caso de determinadas herramientas de corte. El boro actúa, también, como acelerador del recocido de las piezas de hierro maleable y permite maleabilizar hierros que contienen una cantidad de cromo disperso que haría imposible el recocido. El boro aumenta la resistencia a la corrosión.

El uso y aprovechamiento del bórax debido a su facilidad para formar poliestructuras data de la era anterior a Cristo. Debido a su acción disolvente sobre los óxidos metálicos, se emplea bórax como componente de los fundentes para soldadura y como agente de limpieza en la refinación y fusión de muchos metales no férreos al disolver los óxidos metálicos de las superficies. Se usa especialmente en la fabricación de joyas metálicas.





**BORO**

Recientemente se ha empleado el bórax, en lugar de la cal, para revestir el alambre de acero cuando se estira en seco.

### **3.5.1.3. Recubrimientos superficiales**

La industria de los galvanizados y electrochapados utiliza ampliamente los compuestos de boro. El ácido bórico se añade a los baños de determinados recubrimientos superficiales de Ni, Cd, latón, Zn... Teniendo los siguientes objetivos: reduce la tendencia a formar depósitos quemados, controla el pH de la capa catódica (manteniéndolo en un rango de valores entre 5 y 6) y reduce las formaciones gaseosas en el cátodo. También se emplea  $\text{BF}_4^-$  como contra ion para facilitar la conductividad en el seno del baño.

### **3.5.1.4. Detergentes**

La industria de los detergentes y productos de limpieza consume, aproximadamente un tercio del total de la producción de boratos. Los compuestos que se utilizan son los de la familia del bórax y los perboratos. El bórax se describe como un acondicionador del agua que hace más efectivo el trabajo de los jabones y tensoactivos al solubilizar las proteínas y otras manchas de productos naturales. Por otro lado, el perborato sódico se utiliza ampliamente como blanqueante ya que al contacto con el agua da lugar a la formación de peróxido de hidrógeno que posee un fuerte poder oxidante. Este compuesto fue utilizado por primera vez en 1909 en un producto alemán de la casa Henkel que fue denominado "persil", en la actualidad presenta valores del 20-25 % en productos en polvo de limpieza en seco. Los compuestos de boro, también, pueden formar parte de las formulaciones para pastas de dientes en las que actúan como agentes antisarro y como disoluciones reguladoras del pH.

### **3.5.1.5. Agricultura**

El boro juega un papel importante en agricultura. En concentraciones relativamente elevadas es un producto tóxico y el bórax se puede usar como herbicida, sólo o mezclado con clorato sódico. Además, previene los riesgos de incendio de la vegetación muerta y seca. También, muchos insectos son alérgicos a los boratos, estos compuestos se usan para el control de plagas en bosques y cultivos y de insectos como cucarachas y pulgas.

Otro uso, en el que el boro no puede ser reemplazado por otros compuestos, es como elemento traza para el crecimiento de muchas plantas. Así, el bórax y la colemanita se





usan como componentes de fertilizantes y pulverizadores foliares y en la fabricación de agentes de control de crecimiento biológico.

#### **3.5.1.6. Farmacia**

El ácido bórico se emplea en muchos preparados farmacéuticos en que es necesaria una acción débilmente bacteriostática o antiséptica, en particular para aplicaciones y lavados externos. El agua boricada (solución débil de ácido bórico) es, desde hace años un remedio casero para lavados de ojos (colirios) y para tratar cortaduras y heridas de poca importancia, y también para la esterilización de artículos infantiles.

Por último, el ácido bórico y el bórax se utilizan como conservantes de los productos farmacéuticos y sobre todo de los cosméticos por su acción inhibidora de la ureasa.

#### **3.5.1.7. Industria nuclear**

El B<sup>10</sup> se emplea como moderador neutrónico apareciendo como HBO<sub>2</sub>. La concentración varía entre un máximo de 1200 ppm y un mínimo de 50 ppm. El ácido bórico tiene dos funciones: reaccionar con CsOH y CsI para dar CsBO<sub>2</sub> e HI, y actuar como centros o núcleos de condensación de productos de fisión, al condensar los vapores de boro.

#### **3.5.1.8. Industria orgánica**

El mayor uso del ácido bórico en petroquímica es como catalizador (debido a su reactividad con los polialcoholes) en los procesos de oxidación con aire de los hidrocarburos parafínicos hasta los correspondientes alcoholes y cetonas, tales como ciclohexanol y ciclohexanona, necesarios para la síntesis de poliamidas (nylon 6,6).

Otros muchos compuestos de boro como los haluros (aceptores de lewis - núcleo fillos), los boranos, boruros, organoboranos, etc, son ampliamente utilizados en química orgánica, bien como reactivos, como catalizadores o como intermediarios de reacciones.

#### **3.5.1.9. Otros**

Existen numerosas aplicaciones que requieren compuestos de boro en las que el consumo es bastante más bajo que en las anteriormente vistas. Así, en solución acuosa el boro es un excelente tampón e inhibidor de la corrosión por lo que se usa desde hace años en la refrigeración de los automóviles siendo compatible con el etilenglicol que se







## BORO

usa como anticongelante. La mezcla de ácido bórico-bórax es un importante retardante de la combustión de materiales celulósicos como el algodón o la madera, además boratos de metales de transición como el borato de zinc se utilizan como pigmentos en pinturas especiales contra el fuego. El bórax se usa en fotografía debido a su carácter tampón y en la fabricación de adhesivos, y junto con el borato de bario se usa como pigmento en la fabricación de pinturas de naturaleza fungistática para exteriores y ambientes húmedos.

Y por último, el boro es la base de un importante número de materiales con excepcionales propiedades pero que presentan elevados costes de fabricación. Tal es el caso del carburo y nitruro de boro con una dureza como la del diamante, gran estabilidad física y química y con interesantes propiedades refractarias, se usan como lubricantes y abrasivos al igual que el grafito, en electrónica, en aplicaciones militares y espaciales. El boro metálico y el carburo de boro se fabrican en forma de fibras y se utilizan en la fabricación de modernos y ligeros composites que presentan una gran dureza y resistencia, su aplicación principal es en la fabricación de estructuras espaciales. Finalmente, el boro es uno de los dopantes utilizados en la industria de los semiconductores de silicio.

Si clasificamos las aplicaciones del boro en función de sus riesgos medioambientales, podemos distinguir tres casos:

- Sin riesgos para el medioambiente. Son las aplicaciones en las aleaciones, los vidrios, esmaltes, cerámicas y materiales compuestos, en general.
- Débil riesgo de liberación en el medioambiente. En este grupo están los adhesivos y los retardantes del fuego.
- Alto potencial contaminante. En este grupo se encuadran el resto de las aplicaciones;
  - Formulaciones de detergentes y perboratos,
  - taladrinas,
  - baños electrolíticos,
  - fertilizantes, insecticidas y herbicidas,
  - compuestos anticorrosión,
  - conservantes de cosméticos y
  - productos farmacéuticos.

Este proyecto está sujeto al procedimiento DOC2-s03 Revisión y Mejora.

Cualquier copia impresa de este documento sin marca del punto de información al que pertenece, se Considerará:  
CÓPIA NO CONTROLADA







#### 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede.

#### 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- [1] Winnacker Karl y Weingaertner Ernst. *Tecnología química. Tomo I. Ed. Gustavo Pili, S.A*
- [2] Gárate Ormaechea. *Diagnóstico y corrección de boro en suelos calizos. Tesis doctoral, Ministerio de agricultura, pesca y alimentación, 1983 [Biblioteca Escola Superior d'Agricultura de Barcelona]*
- [3] Candela Lledó, Lucila. *Estudio de las afecciones hidrológicas producidas por contaminación de boro en el acuífero aluvial del sector de "El Rourell". Tesis doctoral, Universidad de Granada, Sección de geológicas, 1980 [Biblioteca Enginyers de Camins]*
- [4] Malavé Acuña y Carrero Molina. *Desempeño funcional del boro en las plantas. Revista UDO Agrícola, 2007, vol. 1, núm. 7, p. 1-14.*
- [5] Malavé Acuña. *Los suelos como fuente de boro para las plantas. Revista UDO Agrícola, 2005, vol 1, núm. 5, p. 10-26.*
- [6] Matsumoto Michiaki y Matsui Tomotsugu. *Adsorption Mechanism of Boric Acid on Chitosan Resin Modified by Saccharides. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1999, vol. 32, núm. 2, p. 190-196.*
- [7] Hermanek S. *Boron chemistry – Monográfico. Chemical Reviews, 1992, núm. 92 vol. 2, 175-325.*
- [8] *Informe del Instituto Nacional de Toxicología.*
- [9] Metcalf & Eddy. *Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización.*
- [10] Dossier. *Le bore et le nickel dans les ressources en eau. Techniques Sciences Methodes, 1996, Octobre, 661-IQI.*





**ADSORCIÓN**

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

## 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es describir la documentación implicada en el proceso de información y consulta de la teoría relacionada con la adsorción y términos relacionados, para asegurar que se cumplen con los conocimientos básicos para su utilización posterior a lo largo del proyecto.

## 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este documento aplica a la búsqueda de información sobre la adsorción, aplicaciones, viabilidad, mecanismos de adsorción, tipos de adsorción, factores que influyen en la adsorción, descripciones escritas de estas y concretamente, a los lugares en el ámbito del proyecto con responsabilidades que incluyen participar en la elaboración, revisión y aprobación de este documento.

## 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO:

### 3. Adsorción

#### 3.1. Introducción

El proceso de adsorción es conocido desde hace mucho tiempo. Se cree que el término adsorción fue introducido por primera vez por Kayser en 1881 para describir sus observaciones sobre la condensación de gases sobre una superficie. [11] El fenómeno fue descubierto por Scheele observó que el carbón tomaba varias veces su propio volumen de aire y que este fenómeno era reversible: al calentarse, el aire se expulsaba del carbón, y que al enfriarse volvía a ser adsorbido y también por parte de Fontana en 1777 de forma independiente. En la actualidad la adsorción se conoce como un





## ADSORCIÓN

fenómeno importante por la mayor parte de los procesos físicos naturales, biológicos y químicos.

La **adsorción** es un fenómeno superficial que puede ser definido como el incremento de concentración de un determinado componente a la superficie entre dos fases. Estas fases pueden ser de las siguientes combinaciones: líquido-líquido, líquido-sólido, gas-sólido, gas-líquido. En la práctica, por adsorción se entiende la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas mediante un sólido.

La fase sólida que adsorbe se denomina **adsorbente** y cualquier sustancia que sea adsorbida se llama **adsorbato**. Bajo ciertas condiciones, hay una apreciable mejora en la concentración de un componente particular y este efecto generalmente depende de la extensión de la área interfacial. Por esta razón, la mayoría de adsorbentes industriales tienen grandes áreas superficiales específicas, generalmente por encima de los 100 m<sup>2</sup>/g, y a la vez con una gran cantidad de poros.

Generalmente todos los procesos de adsorción se complementan con una etapa de desorción ya que la regeneración del sólido suele ser preferible antes que su vertido. Los métodos típicos pueden conllevar lavado químico, purgas a elevadas temperaturas, cambios de presión en el caso de gases, etc.

La adsorción no se debe confundir con la absorción, que es retención por una sustancia de las moléculas de otra en estado líquido o gaseoso. Los dos son procesos de sorción. También en un proceso físico es la transferencia de la energía de las ondas electromagnéticas o sonoras a un medio, cuando lo atraviesan o inciden sobre él, la diferencia está en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en su superficie. [12,13]



## ADSORCIÓN

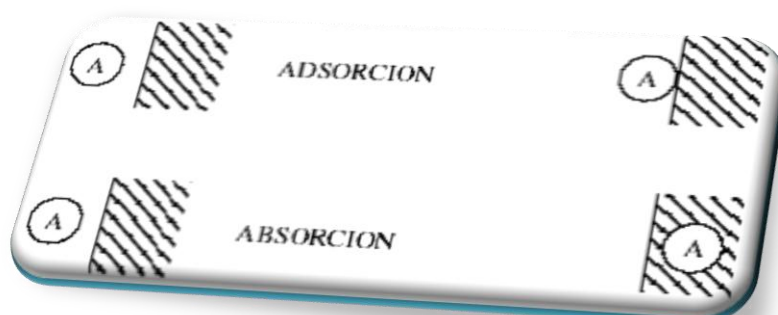
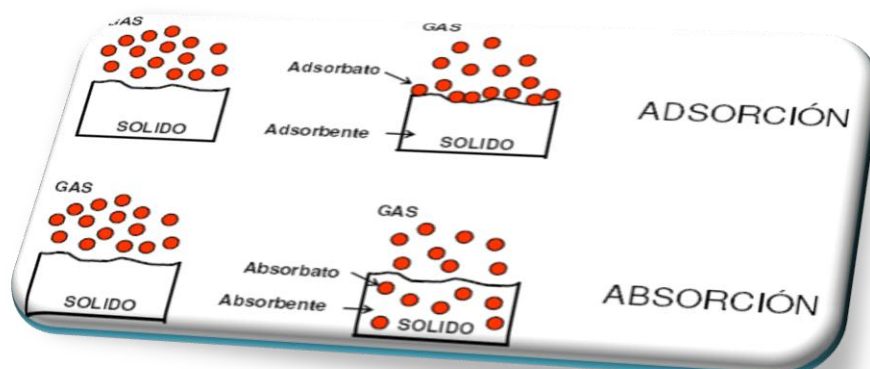


Figura 3.1.1. Procesos de sorción

Y para que quede aún más claro, pongo una imagen que aunque no es muy científica me hizo mucha gracia y que detalla de forma coloquial la diferencia entre ambos términos.



También hay que distinguir el termino biosorción en la que múltiples sólidos pueden ser utilizados como adsorbentes, pero cuando el origen de estos es de carácter biológico.

## ADSORCIÓN

### 3.2. Aplicaciones de la adsorción

Durante las últimas décadas, la adsorción ha ganado importancia como un proceso de purificación o de separación a escala industrial. Ejemplos de purificación pueden ser la eliminación de olores y colores de aceites comestibles, decoloración en la industria azucarera y la eliminación de hidrocarburos no deseados en las refinerías de petróleo. Como método de separación, la adsorción está aplicada a recuperar algunos productos biológicos o metales preciosos. A mediados de los años 70 la adsorción se aplicó para la separación de mezclas de dos o más corrientes, como una alternativa al proceso de destilación, el cual energéticamente es muy caro. Otras aplicaciones se muestran en la siguiente tabla:

Adsorción en fase líquida	Adsorción en fase gas
Decoloración o secado de fracciones de petróleo.	Recuperación de vapores de disolventes orgánicos.
Eliminación de compuestos orgánicos disueltos en aguas potables.	Deshidratación de gases.
Eliminación de olor, color o sabor de aguas potables.	Eliminación de olor y agentes tóxicos del aire.
Decoloración del jarabe de azúcar.	Separación de componentes del aire.
Decoloración de aceites vegetales.	Eliminación de CO <sub>2</sub> y/o compuestos con azufre del gas natural.
Purificación de aguas residuales.	Separación de parafinas normales de isoparafinas aromáticas.
Separaciones de parafinas e isoparafinas.	

**Tabla 3.2.1. Aplicaciones industriales de la adsorción.**

La facilidad de algunas sustancias porosas a adsorber vapores en grandes cantidades ya era conocida desde el siglo XVIII, pero la aplicación a escala industrial ha ido mejorando debido al avance en el conocimiento de los fundamentos de la adsorción. No obstante, hay una parte considerable del mecanismo de adsorción que continua envuelto de incógnitas. Esto hace necesario continuar con los estudios, con tal de establecer relaciones entre algunas de las variables del sistema y el rendimiento del adsorbente.

### 3.3. Viabilidad de la adsorción

La viabilidad económica de la adsorción como método de tratamiento depende fundamentalmente de la capacidad y velocidad del proceso. Por capacidad se entiende la cantidad de soluto que puede ser eliminado por un peso dado de adsorbente. Este afecta de manera muy significativa al coste total de la unidad de adsorción, determinando la cantidad de adsorbente necesaria para una aplicación concreta, y por tanto, el volumen



## ADSORCIÓN

de los equipos a utilizar. El estado actual del conocimiento sobre la adsorción no permite predecir las capacidades ni las características cinéticas de un sistema, y es por tanto necesario obtener datos experimentales.

### **3.4. Mecanismos de adsorción**

La adsorción des de una solución a un sólido tiene lugar como resultado de una de las dos propiedades características de un sistema disolvente-soluto-sólido, o una combinación de las mismas: la adsorción puede ser consecuencia del carácter liofóbico del soluto respecto el disolvente o una afinidad elevada del soluto por el sólido.

#### **3.4.1. Tipos de adsorción**

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es uno de los factores que determina la intensidad de la primera de las dos fuerzas impulsoras. En general, se puede anticipar la dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual tiene lugar la adsorción, que es la que se conoce como regla de Lundelius. La relación observada entre la solubilidad y la adsorción puede explicarse si se tiene en cuenta la interacción soluto disolvente. Cuanto mayor es la solubilidad, más fuerte es el enlace soluto disolvente e inferior es el grado de adsorción.

La segunda fuerza impulsora para la adsorción proviene de la afinidad específica del soluto por un sólido. En este caso concreto tenemos que diferenciar entre tres tipos de adsorción.

La adsorción por intercambio, tal como su propio nombre indica, es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.

##### **3.4.1.1. Química**

Únicamente tiene lugar cuando el adsorbente y el adsorbato se unen mediante enlaces químicos para formar un nuevo compuesto. La formación de enlaces de tipo covalente durante la adsorción química hace que el proceso sea más selectivo y que dependa en una gran medida de la naturaleza de las sustancias involucradas. La interacción química entre ambas especies hace que el proceso sea en la mayoría de los casos un proceso irreversible.



### ADSORCIÓN

La transformación química de la especie adsorbida requiere una cierta energía que no es necesaria en la adsorción física. A esta energía se le llama energía de activación puesto que es la que la energía necesaria para que se inicie el cambio químico. Por este motivo la adsorción química suele ocurrir a temperaturas más elevadas que la adsorción física.

#### **3.4.1.2. Física**

La adsorción física es un fenómeno fácilmente reversible puesto que la unión entre adsorbente y adsorbato es el resultado de una interacción intermolecular de fuerzas débiles. Este tipo de fuerzas son llamadas fuerzas de Van der Waals. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. La adsorción física es la más frecuente y suele predominar a temperaturas bajas. Mayoritariamente la adsorción de sustancias orgánicas en solución acuosa sobre carbón activo se considera de naturaleza física.

En la adsorción física, puede ser que la adhesión de partículas de adsorbato se realice en varias capas (adsorción multicapas) o que se realice en una sola capa (adsorción monocapa). El hecho de que la unión entre adsorbente y adsorbato tenga lugar mediante fuerzas de Van der Waals posibilita la adsorción multicapa, ya que éstas se pueden extender desde la capa más interna hasta otras capas más externas.

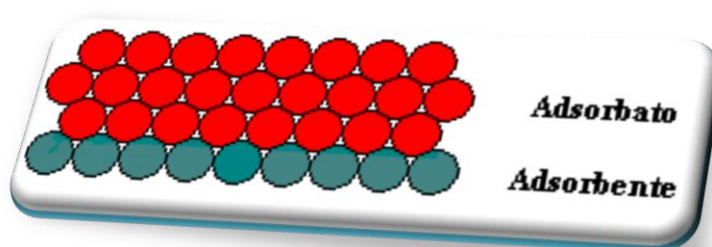


Figura 3.4.1.2.1. Esquema de las fuerzas de Van der Waals entre la superficie de un adsorbente y un adsorbato

#### **3.4.1.3. Por intercambio iónico**

Es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie sólida como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual



## ADSORCIÓN

carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción. [14]

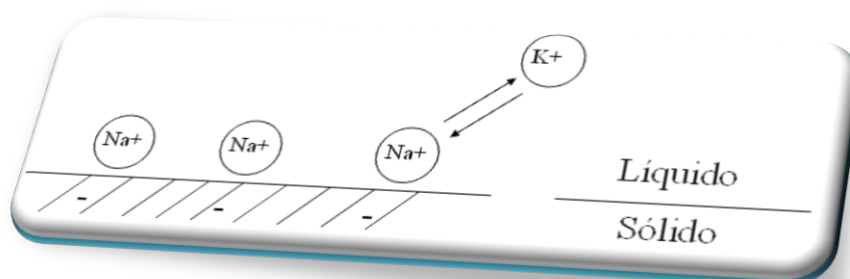


Figura 3.4.1.3.1. Representación gráfica de un caso de adsorción por intercambio iónico en que la superficie adsorbente está cargada negativamente.

### 3.5. Factores que influyen en la adsorción

Factores de capacidad, factores cinéticos y factores fluido dinámicos. Los factores de capacidad son aquellos que determinan la distribución de equilibrio de los solutos adsorbidos entre la fase líquida y sólida. Esta influencia vendrá representada por la isoterma de adsorción. Los factores cinéticos son aquellos que gobiernan la velocidad de transferencia de soluto de una fase a otra. Finalmente, los factores fluidodinámicos pueden deberse al tipo de flujo del fluido o a sus propiedades que afectarán al tiempo de residencia y por tanto, al proceso de adsorción.

Es por tanto que podríamos hablar de cuatro factores:

#### 3.5.1. Área superficial

La adsorción es un fenómeno superficial, como tal, el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área superficial puede definirse como la porción de área total que está disponible para la adsorción.

Como el grado de una reacción superficial varía con el área superficial disponible, la velocidad de adsorción tendría que evidenciar un aumento gradual en función de la inversa del diámetro de las partículas adsorbentes.

La velocidad y grado de adsorción para partículas de un determinado tamaño tendrían que variar de forma aproximadamente lineal con la dosificación de adsorbente sobre un





**ADSORCIÓN**

rango de dosificación que no da lugar a grandes diferencias en la concentración de soluto que permite, en la masa principal de la disolución.

### **3.5.2. Naturaleza del adsorbente**

Cuando se considera la adsorción de una solución, se tiene que tener en cuenta el hecho de que la solubilidad del soluto influye, en gran parte, con el control del equilibrio de adsorción. Para que la adsorción tenga lugar, es preciso romper una especie de posible enlace entre el soluto y el disolvente. Cuando más grande es la solubilidad, más fuerte es el enlace soluto disolvente y menor es el grado de adsorción.

En general, la solubilidad de cualquier compuesto orgánico en el agua disminuye cuando aumenta la longitud de la cadena, esto se debe a que el compuesto es más parecido a un hidrocarburo. Esto constituye la segunda regla principal en relación entre adsorción y naturaleza del soluto.

El tamaño molecular también tiene importancia, ya que está relacionado con la adsorción de los solutos orgánicos. Esta dependencia de la velocidad con el tamaño sólo se puede esperar en reactores discontinuos de elevado grado de agitación. Cuanto mayor sea el peso molecular del adsorbato, mayor será también la adsorción.

Las observaciones principales relativas a los efectos de la ionización sobre la adsorción llegan a la conclusión que, mientras los compuestos tengan una estructura simple, la adsorción es mínima para las especies neutras. A medida que los compuestos son más complejos, el efecto de la ionización tiene menos importancia.

Para los compuestos anfóteros, es decir, que tienen la capacidad de actuar tanto de ácido como de base, los estudios realizados indican una adsorción máxima en su punto isoeléctrico, o sea, cuando el pH en el cual los extremos ácidos o bases de los compuestos están ionizados, y el compuesto tiene una carga neta igual a cero.

### **3.5.3. pH**

El pH de la disolución en que tiene lugar la adsorción influye en el grado de adsorción por varias razones. Debido que los grupos hidroxílicos adsorben de forma bastante fuerte, la adsorción de otros iones viene influenciada por el pH de la solución. Además, el pH





## ADSORCIÓN

influye en la adsorción ya que también lo hace en el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, el cual es un factor determinante de la adsorción.

### **3.5.4. Temperatura**

Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por tanto el grado de adsorción acostumbra a aumentar cuando disminuye la temperatura. Hay que tener en cuenta que pequeñas variaciones de temperatura no alteran mucho el proceso de adsorción.

La variación del contenido calorífico del sistema en que sucede la adsorción, es decir, la cantidad de calor desarrollada en la adsorción de una cantidad definida de soluto sobre un adsorbente se llama calor de adsorción.

La dependencia de la velocidad de adsorción está expresada en función de la energía de activación. La velocidad de adsorción está relacionada con la energía de activación por medio de la ecuación de Arrhenius.

### **3.6. Velocidad de adsorción**

La velocidad con la que las sustancias disueltas son eliminadas de las soluciones acuosas por los sólidos adsorbentes es un factor muy importante que condiciona la aplicación de este proceso.

El proceso de adsorción tiene lugar mediante tres etapas consecutivas que son las siguientes:

- Transporte de materia externo: transporte del soluto desde el fluido hasta la superficie externa del adsorbente.
- Difusión interna: transporte del adsorbato hacia el interior de la partícula a través de los poros de esta.
- Adsorción: las moléculas en los poros son adsorbidas desde la solución a la fase sólida. Este paso es relativamente más rápido comparado con los dos primeros; por esto el equilibrio se asume entre estas dos fases.



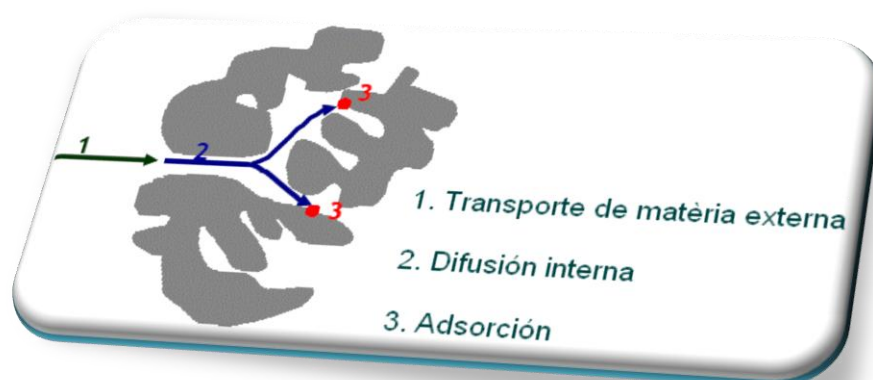


Figura 3.6.1. Proceso esquemático de la adsorción

Para un proceso en el cual la velocidad global viene controlada por una reacción estrictamente de adsorción o por la difusión, la variación de la velocidad debería ser directamente proporcional a la concentración del soluto

La variación de la velocidad con el tamaño de partícula constituye un método útil para caracterizar el mecanismo que controla la velocidad para un sistema dado. La consideración del tamaño de partícula también es importante para obtener la utilización óptimo de un adsorbente en operaciones de tratamiento y condicionará el tipo de sistema utilizado para realizar la aplicación dada.[35,36][15,16]

### 3.7. Desorción

La desorción es el proceso por el cual nuestro adsorbente es capaz de regenerarse y ser reutilizado. Al igual que la adsorción, la desorción es de carácter muy importante en la valoración de un buen adsorbente, ya que si es capaz de regenerarse, su utilidad y coste se reduce, y su aplicación se amplía.

Para realizar la desorción de un adsorbente es necesario utilizar un eluyente que sea compatible y afín a las características y propiedades del adsorbente. El efluente normalmente se produce a partir de una sal básica, capaz de extraer el sorbato del adsorbente y así quedar preparado para una nueva adsorción.

El eluyente tiene la intención de liberar el boro inmovilizado por el adsorbente, a causa de este efecto, el boro es extraído.



## ADSORCIÓN

La elección del mejor eluyente es una de las razones más importantes para elegir un adsorbente eficaz, debido a que si el adsorbente puede ser regenerado, sus usos son múltiples y de coste mínimo.

Al igual que las isothermas de adsorción, para la desorción también existen isothermas que describen la evolución de la desorción de un adsorbente. Por medio de ellas, conocemos el rendimiento de este y de su correspondiente eluyente.

Por último se puede calcular el porcentaje de boro adsorbido de la cantidad total de las perlas a partir de la masa de adsorbente y la masa de boro adsorbido mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Desorción} = \frac{C_{\text{final desorción}}}{(C_0 - C_{\text{final adsorción}})} \times 100$$

Donde:

- % Desorción, porcentaje de adsorbente.
- $C_0$ , concentración inicial de boro de la cinética de adsorción (mg/L).
- $C_{\text{final adsorción}}$ , concentración de boro final de la cinética de adsorción (mg/L).
- $C_{\text{final desorción}}$ , concentración de boro final de la cinética de desorción (mg/L).

Este proyecto está sujeto al procedimiento DOC2-s03 Revisión y Mejora.

## 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede.

## 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- [11] *Dabrowski, K., Ascorbic Acid in Aquatic Organisms: Status and Perspectives.. Boca Raton, FL: CRC Press. 2001*
- [12] *John J McKetta, William Aaron Cunningham. Encyclopedia of chemical processing and design Ed: illustrated Pub: CRC Press, 1976*
- [13] *Margineda de Godos, Jordi. Estudio de procesos de adsorción/desorción de iones en resinas encapsuladas. Aplicaciones a la remineralización de tejidos dentales. Tesis doctoral, UAB. Departament de Química, 2004.*





ADSORCIÓN

- [14] Ruthven, Douglas. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Canada: John Wiley & Sons, 1984. ISBN 0-471-86606-7.
- [15] Pujante Rosell, Isaac. *Adsorción de Paraquat*. PFC, UPC, Departamento de Ingeniería química, 2006 [Biblioteca EPSEVG].
- [16] El-Rahman Abd [et al]. *Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolita A*. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 2006, vol. 7, núm. 2, p. 21-27
- Chatjigakis, AK; Pappas, C.; Proxenia, N.; Kalantzi, O.; Rodis, P.; Polissiou, M. *FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes*. *Carbohydrate Polymers* 1998, núm.37, 395-408.
- Dabrowski, K., *Ascorbic Acid in Aquatic Organisms: Status and Perspectives*. Boca Raton, FL: CRC Press. 2001.
- DOC2-s03 Revisión y Mejora.
- Jaroniec and Madey R., *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- Jaroniec and R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- M. Ruiz, A.M. Sastre, M.C. Zikan, E.Guibal, *Palladium sorption on glutaraldehyde crosslinked chitosan in dynamic systems*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, núm 81, 153-165.
- Veglio F., Beolchini F. *Removal of metals by biosorption: a review*. *Hydrometallurgy*. Vol. 44, 1997, p. 301-316.





ISOTERMAS

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

## 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es describir la documentación implicada en el proceso de información y consulta de la teoría relacionada con las Isotermas, para asegurar que se cumplen con los requisitos mínimos para poder entender con satisfacción este proyecto.

## 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este documento aplica a la búsqueda de información sobre las Isotermas, descripción escrita de estas y más concreto, a los lugares en el ámbito de trabajo con responsabilidades que incluyen participar en la elaboración, revisión y aprobación de este documento.

## 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO:

### 3.1. Isotermas de adsorción

Históricamente se han descrito siempre en primer lugar las isotermas de adsorción para sistemas gas-sólido. Prácticamente todas esas expresiones pueden aplicarse por extensión a sistemas líquidos reemplazando el término de presión por el de concentración y teniendo en cuenta los correspondientes cambios en las unidades de los parámetros. La adsorción en fase líquida, en general, es un fenómeno más complejo que la adsorción en fase gas. Por ejemplo, aunque se pueda suponer que existe adsorción en monocapa, en fase líquida las moléculas adsorbidas no están necesariamente empaquetadas con idéntica orientación. [17]

En sistemas simples se puede trazar una curva de la concentración del soluto en la fase sólida o adsorbente en función de la concentración del soluto en la fase fluida o



## ISOTERMAS

disolución en el equilibrio. Esta curva se obtiene, usualmente, a una temperatura específica, y por lo tanto, se conoce con el nombre de isoterma. La concentración de la fase fluida  $c$  es el número de unidades de cantidad (en nuestro caso de masa) por unidad de volumen en la fase fluida (en nuestro caso fase líquida - acuosa). La concentración de la fase estacionaria o fase sólida  $q$  es el número de unidades de cantidad contenidas por unidad de masa de fase sólida en su conformación de referencia, casi siempre libre de líquido en el caso de adsorbentes.

La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. En el caso de los gases, la concentración viene dada generalmente como fracción molar o como presión parcial. Para los líquidos, la concentración se expresa habitualmente en unidades de masa, como partes por millón.

Cuando un adsorbente se mezcla con una solución diluida, hay una adsorción tanto del soluto como del disolvente. Como la adsorción total no se puede medir, se determina la adsorción relativa o aparente. El procedimiento más usual es tratar un volumen conocido de solución con un peso conocido de adsorbente,  $V$  (volumen solución / masa adsorbente). Como resultado de la adsorción preferente de soluto, se observa que la concentración de soluto del líquido disminuye desde el valor inicial  $C_0$  al valor final en el equilibrio  $C_{eq}$  (masa soluto / volumen líquido). A la adsorción aparente del soluto también se la denomina capacidad de adsorción del adsorbente (despreciando cualquier cambio de volumen en la solución) siendo:

$$q = \frac{V[l] \cdot (C_0 - C_{eq})[mg/l]}{m[g]}$$

Unidades de  $q$  [peso del colorante / peso del sorbente].

Donde:

- $(C_0 - C_{eq}) V$ : masa de soluto adsorbido,
- $q$ : Capacidad de adsorción del adsorbente,
- $V$ : Volumen de la solución del colorante con el sorbente,
- $C_0$ : Concentración inicial,
- $C_{eq}$ : Concentración en el equilibrio,





## ISOTERMAS

 m: cantidad de sorbente añadido en base seca.

Esto es válido para soluciones diluidas, cuando la fracción del disolvente original adsorberse es pequeña. La adsorción aparente de un soluto depende de la concentración del soluto, la temperatura, el disolvente y el tipo de adsorbente.

Desde un punto de vista práctico, la concentración en la fase sólida debe medir todo el soluto identificable o recuperable que queda dentro de los límites exteriores de las partículas, sea cual fuere su estado químico o físico. Para mayor generalidad, las ecuaciones de isotermas se expresan en concentraciones a dimensionales, formuladas como las razones del valor real de  $c$  ó  $q$  a un valor de referencia de  $c$  ó  $q$ , utilizando las mismas unidades.

En el caso de la adsorción de un soluto,  $c$  de referencia es por lo general la concentración de fase fluida más alta que se encuentra y  $q$  de referencia es la concentración de fase sólida en equilibrio que coexiste con  $c$  de referencia.

La presencia de moléculas de disolvente constituye otra complicación. Por esto, no es prudente tratar de buscar un significado físico estricto a las expresiones de la isoterma; deben ser tomadas simplemente como expresiones empíricas que representan unos puntos experimentales dentro de unos rangos de concentración determinados.

### **3.1.1. Tipos de isotermas**

En la figura 3.1.1.1. Se representan algunas formas típicas de isotermas. La isoterma lineal pasa por el origen de coordenadas y la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido. Las isotermas que son convexas se denominan favorables, ya que se puede obtener una carga relativamente elevada de sólido para una concentración baja en el fluido.





## ISOTERMAS

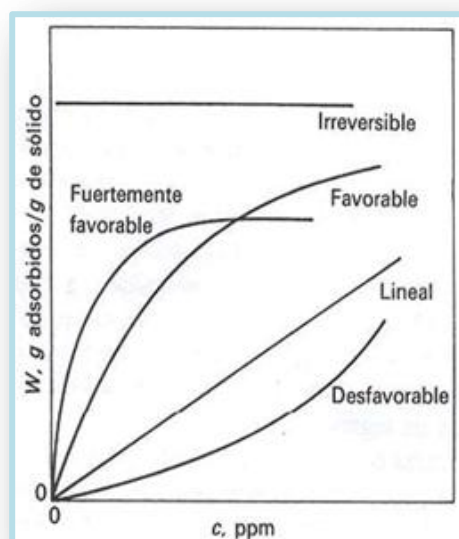


Figura 3.1.1.1. Tipos de isothermas

El caso límite de la isoterma muy favorable es la adsorción irreversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de concentración hasta valores muy bajos. Todos los sistemas presentan una disminución de la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura, mucho más elevada cuando la adsorción es muy favorable o irreversible cuando las isothermas corresponden a un modelo lineal.

Una isoterma que es cóncava, conduce a largas zonas de transferencia de materia en el lecho. Las isothermas de esta forma son raras pero a su vez interesantes para ayudar a comprender el proceso de regeneración. Si la isoterma de adsorción es favorable, la transferencia de materia desde el sólido hacia la fase fluida tiene características similares a las de adsorción con una isoterma desfavorable.

Con el fin de representar la concentración del contaminante en frente de la capacidad de adsorción de un adsorbente, se derivaron diferentes expresiones matemáticas expresadas en forma de gráficas (figura 3.1.1.1.), para poder observar la actuación y efectividad del proceso.

Existen diferentes gráficas que intentan modelizar o explicar la interacción del sorbente con el soluto, y así poder ajustar los ensayos experimentales a la realidad teórica. Según los resultados obtenidos y los materiales utilizados podemos obtener hasta cinco modelos

## ISOTERMAS

gráficos de isotermas (figura 3.1.1.2.), donde el ideal será el que se ajuste más a nuestros resultados experimentales.

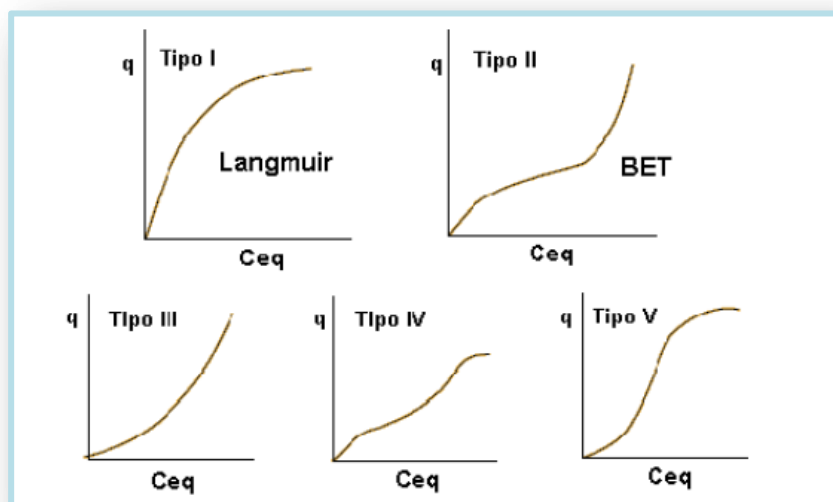


Figura 3.1.1.2. Tipos de Isotermas de adsorción

**Tipo I:** denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con la concentración en equilibrio hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimiosorción.

**Tipo II:** es indicativo de una adsorción física en multicapas. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la concentración se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

**Tipo III:** corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes, pero no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto.

**Tipos IV y V:** corresponde a adsorción en multicapa sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a



## ISOTERMAS

la condensación por la forma irregular de los capilares. El sitio donde primeramente aparece la condensación capilar será donde, de acuerdo a la ecuación de Kelvin, el radio sea menor. [18,19]

### **3.2. Modelización de las isotermas**

Anteriormente a 1916 las teorías sobre la adsorción postulaban la existencia de una película de líquido condensado, la densidad de la cual disminuía a medida que aumentaba la distancia de la superficie. Langmuir (1916), basándose en la rapidez con la que las fuerzas intermoleculares disminuyen al aumentar la distancia, supuso que las capas adsorbidas no tienen un espesor mayor que el de una molécula. En la actualidad esta opción se admite generalmente para la quimiosorción y para la adsorción física a baja presión y temperaturas moderadamente altas.

En numerosas ocasiones se ha intentado, a partir de supuestos mecanismos de adsorción, desarrollar expresiones matemáticas que se ajusten a las diferentes curvas de isotermas experimentales. Las isotermas de adsorción se pueden modelizar a partir de la ecuación de Langmuir y la ecuación de Freundlich, que son las más utilizadas. [20]

#### **3.2.1. Isoterma de Langmuir**

La ecuación de Langmuir se desarrolló por Irving Langmuir en 1918 para describir la adsorción de moléculas gaseosas en una superficie plana. Fue aplicada, en un primer momento, para diferentes estudios en los suelos; por Fried y Shapiro en 1956 y Olsen y Watanabe en 1957 para la descripción de la adsorción de fosfatos en los suelos. Pasado el tiempo, ha sido empleada ampliamente en muchos campos para describir la adsorción en superficies sólidas.

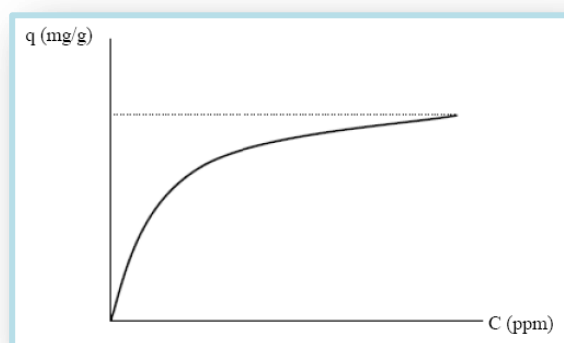
Se basa (en tanto como hipótesis) en lo siguiente:

- Sólo tiene lugar una adsorción monomolecular, sin interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Ocurre en una superficie homogénea.
- La adsorción es localizada.
- El calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie.
- La adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente.



## ISOTERMAS

- La energía de adsorción es constante.
- No existe transmigración de adsorbato.
- Cada sitio sólo acomoda una superficie activa.
- Toda adsorción se produce bajo el mismo mecanismo.
- La velocidad de adsorción es la misma que la de desorción.



### 3.2.1.1 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir, sigue la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

Donde:

- q es la capacidad del adsorbato por unidad de peso del adsorbente
- $C_{eq}$  es la concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a q
- $q_{max}$  es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente
- $K_L$  es la constante de afinidad de Langmuir

Cuando  $K \gg 1$ , la isoterma es altamente favorable, mientras que cuando  $K < 1$ , la isoterma es prácticamente lineal. Desafortunadamente, la isoterma de Langmuir, que tiene una base teórica sencilla, no permite ajustar bien un elevado número de sistemas de adsorción física. [18, 19, 21]

### 3.2.2. Isotherma de Freundlich

El modelo de Freundlich propone una adsorción monosuperficial con una distribución heterogeneidad de la energía en los puntos energéticos, y con interacciones entre las



## ISOTERMAS

moléculas adsorbidas, Este modelo isotérmico se refiere a una ecuación semiempírica atribuida a Freundlich. Esta isoterma, que con frecuencia se describe como la ecuación clásica, es utilizada de forma extensa, en particular dentro del rango de concentraciones bajas hasta intermedias según la siguiente ecuación:

$$q = K_F C_{eq}^{(1/n)}$$

Donde:

- q es la capacidad del adsorbato por unidad de peso del adsorbente.
- $C_{eq}$  es la concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a q.
- $K_F$  es una constante para el sistema adsorbato-adsorbente.
- n es otra constante que se acota a valores más grandes que la unidad.
- $1/n < 1$ , conduce generalmente a un mejor ajuste, especialmente para la adsorción a partir de líquidos.

Aún no se puede relacionar un ajuste de la ecuación de Freundlich con el mecanismo de adsorción, pero se puede construir un modelo para los datos de adsorción de equilibrio escribiendo la ecuación anterior en forma logarítmica:

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C_{eq}$$

Dado que esta ecuación es lineal, una gráfica del  $\log q$  frente  $\log C_{eq}$  dará una línea recta con una pendiente igual a  $1/n$  y una ordenada en el origen igual a  $\log K_F$ , siempre que los datos cumplan la ecuación.

La ecuación de Freundlich también es útil cuando se ignora la identidad real del soluto, como en la adsorción de sustancias coloreadas en materiales como soluciones de azúcar y aceites minerales o vegetales. En estos casos, la concentración de soluto puede medirse con un colorímetro o un espectrofotómetro y expresarse en función de las unidades arbitrarias de intensidad de color, siempre y cuando la escala de color utilizada varíe linealmente con las concentraciones del soluto que provoca las variaciones de color.

## ISOTERMAS

### 3.2.3. Otras isotermas

La Tabla 3.2.3.1 se muestra otras ecuaciones para las isotermas de adsorción.

Isotermas	Ecuaciones
Combinación Langmuir-Freundlich	$q = \frac{bq_m C_e^{1/n}}{1 + bC_e^{1/n}}$
Radke y Prausnitz	$\frac{1}{q} = \frac{1}{aC_e} + \frac{1}{bC_e^\beta}$
Reddlich-Peterson	$q = \frac{aC_e}{1 + bC_e^n}$
Brunauer	$q = \frac{BCQ^o}{(C_s - C)[1 + (B - 1)C / C_s]}$
Dubinin-Radushkevich	$\frac{W}{W_0} = \exp \left[ -k \left( \frac{\varepsilon}{\beta} \right)^2 \right]$ volum adsorbit.

#### 3.2.3.1 Ecuaciones de isotermas de adsorción

Donde:

- b, a, k, n: constantes
- B: energía de interacción en la superficie
- C: constante de saturación del soluto
- C<sub>e</sub>: concentración de equilibrio en el fluido
- q: capacidad de adsorción
- q<sub>m</sub>: capacidad máxima de adsorción
- P: factor de escala
- e: potencial de adsorción

Este proyecto está sujeto al procedimiento DOC2-s03 Revisión y Mejora.

## 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede.



ISOTERMAS

## 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- [17] Jaroniec M. and Madey R., *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam (1988).
- [18] Serrarlos Font, J. *Adsorbió d'or i zinc amb resines impregnades XAD-2. Superfície d'equilibri, un nou concepte per a l'adsorció. Tesis doctoral, UdG. Departament IMA (Informàtica i Matemàtica Aplicada), 2001.*
- [19] El Rahman Abd [et al]. *Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolita A. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 2006, vol. 7, núm. 2, p. 21-27.
- [20] Margineda de Godos, Jordi. *Estudio de procesos de adsorción/desorción de iones en resinas encapsuladas. Aplicaciones a la remineralización de tejidos dentales. Tesis doctoral, UAB. Departament de Química, 2004.*
- [21] Serrarlos Font, J. *Adsorbió d'or i zinc amb resines impregnades XAD-2. Superfície d'equilibri, un nou concepte per a l'adsorció. Tesis doctoral, UdG. Departament IMA (Informàtica i Matemàtica Aplicada), 2001.*
- [23] Ruiz M; Sastre A.M.; Zikan M.C.; Guibal E, *Palladium sorption on glutaraldehyde crosslinked chitosan in dynamic systems. Journal of Applied Polymer Science*, núm. 81, 2001, 141-153.
- DOC2-s03 Revisión y Mejora.





**CINETICAS DE ADSORCION**

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

### 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es describir la documentación implicada en el proceso de información y consulta sobre la teoría relacionada con las cinéticas de adsorción, con el fin de saber aplicarla una vez se obtengan los resultados experimentales en la adsorción del boro

### 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este documento aplica a la búsqueda de información sobre las cinéticas de adsorción, planteamientos de modelos y tipo de modelos, descripción escrita de estas y más concreto, a los lugares en el ámbito del proyecto con responsabilidades que incluyen participar en la elaboración, revisión y aprobación de este documento.

### 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO

La cinética de adsorción determina la velocidad a la cual el sorbente es capaz de inmovilizar las diferentes especies en relación.

La velocidad de adsorción con que las sustancias orgánicas son eliminadas de las soluciones acuosas por los adsorbentes sólidos es un factor muy importante para la aplicación de este proceso en el control de la calidad del agua. [20]

La transferencia de masa puede ser controlada por diferentes etapas;

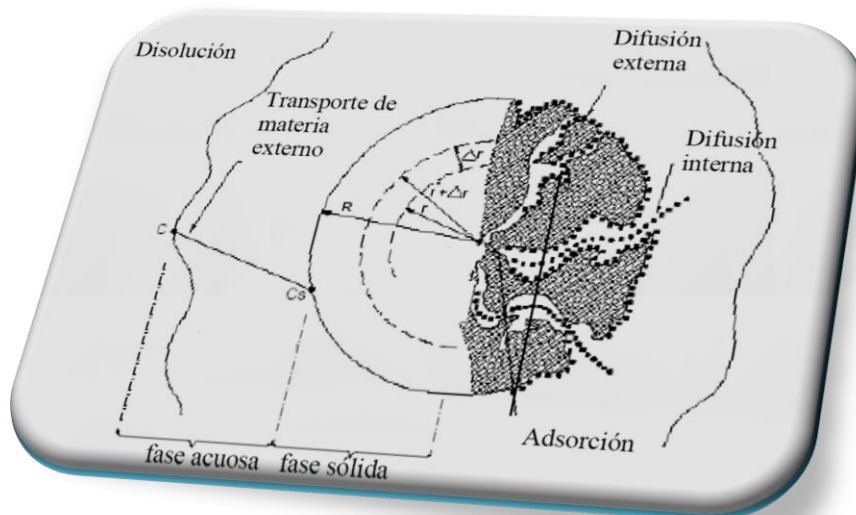
- Transferencia de masa a través de la solución hasta la capa del líquido que envuelve la partícula sólida, transporte de materia externo.
- Transferencia de masa de la capa líquida que envuelve la partícula hasta su superficie, difusión externa.





## CINETICAS DE ADSORCION

- Difusión en el interior de la partícula
- Proceso de adsorción o intercambio iónico.



### 3.1. Etapas de la adsorción.

El primero y el segundo paso son resistentes a la transferencia externa de masa, dependiendo de diferentes parámetros así como también de la agitación y homogeneidad de la solución. El tercer paso es la etapa rápida, la adsorción es un fenómeno rápido. El cuarto paso es resistente a la difusión intraparticular. [15]

### 3.1. Planteamiento de modelos

Los principales parámetros que influyen en la adsorción de metales son los siguientes, tamaño de partícula del adsorbente, la velocidad de agitación, el pH, la concentración del metal y la temperatura. Cada uno de estos parámetros estudiados pertenece a un modelo de resistencia:

- Resistencia a la transferencia de masa externa y
- resistencia a la difusión intraparticular.

El estudio de la cinética determina el tiempo necesario, a parámetros determinados, que necesita el adsorbente para realizar su atracción, y así definir un intervalo de actuación



### CINETICAS DE ADSORCION

de la sustancia. Con el fin de desarrollar las cinéticas, existen dos métodos a parte de los nombrados anteriormente de tratamiento de los datos de la cinética.

Según la modelización escogida se obtiene la linealización de los datos cinéticos, de esta manera se obtiene la ecuación correspondiente a la gráfica. Una vez extraída la ecuación cinética, se puede definir el proceso de cinética bajo esa ecuación, es decir, define el transcurso de nuestras variables al paso del tiempo y de su reacción.

Existen diferentes modelos para determinar la cinética de una reacción. La cinética se puede analizar con los modelos pseudo-primero y segundo orden. La cinética de primer orden viene determinada por Largengren cuya expresión se describe como:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$$

Donde,

- $q_e$ = capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
- $q_t$ = cantidad de adsorbato adsorbido en cada tiempo (mg/g)
- $K_1$ = constante de pseudo-primero orden ( $\text{min}^{-1}$ )

Representando  $\text{Log}(q_e - q_t)$  frente  $t$ , se obtiene una regresión cuya pendiente es  $-K_1/2,303$  y la ordenada en el origen  $\log(q_e)$ , de la cual se obtiene  $q_1$ .

En la mayoría de los casos, el pseudo-primero orden de Largengren no sirve para todo el rango del tiempo de contacto, y generalmente se aplica sobre la etapa inicial (20 o 30 min) en los procesos de adsorción.

Pseudo-segundo-orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

Donde,  $K_2$ = constante que sigue el modelo de pseudo-segundo orden ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

Esta cinética se determina representando  $t/q_t$  frente  $t$ , de manera que se obtiene  $K_2$  y  $q_2$  de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen.





La modelización de una cinética por medio de uno de los modelos anteriores también determina como transcurre la adsorción en ese sistema. La elección del pseudo-primer orden nos informa que la adsorción de ese sistema será a partir de la fisiosorción, mientras que la elección del otro modelo, pseudo-segundo-orden, afirma que la adsorción será controlada por el fenómeno de la quimiosorción. [16, 22]

### **3.2. Sistema continuo**

Con el fin de realizar un experimento de adsorción, se puede hacer uso de dos sistemas diferentes de montajes e interacciones.

Según el montaje o modelo, se observa la evolución del sistema de adsorción de forma continua o discontinua a través del tiempo.

Aplicando primeramente el sistema discontinuo, se deduce la evolución del sistema y de sus parámetros de forma controlada. Más tarde, es interesante reconstruir el mismo sistema pero de forma continua, sabiendo la evolución y reacción del sistema, para comprobar la tendencia del sistema ampliando sus parámetros.

Este sistema, totalmente diferente al batch system (sistema discontinuo), consiste en diseñar un sistema abierto, es decir, un sistema dinámico. Con este sistema, la materia es variable a través del tiempo, va entrando de manera constante materia que siguientemente reacciona de forma homogénea. El método continuo es más interesante ya que se ajusta a la experimentación real.

En el sistema discontinuo, una cantidad de alginato se mezcla continuamente con un volumen específico de agua hasta que la concentración del contaminante en la disolución ha alcanzado un nivel deseado.

El método de flujo continuo del tipo columna tiene ventajas distintas sobre los métodos discontinuos puesto que las velocidades de adsorción dependen de la concentración del soluto que debe tratarse. En un tratamiento discontinuo la concentración del soluto en contacto con una cantidad determinada de alginato decrece de continuo a medida que la adsorción progresa, y por tanto decrece la efectividad del adsorbente para separar el soluto.

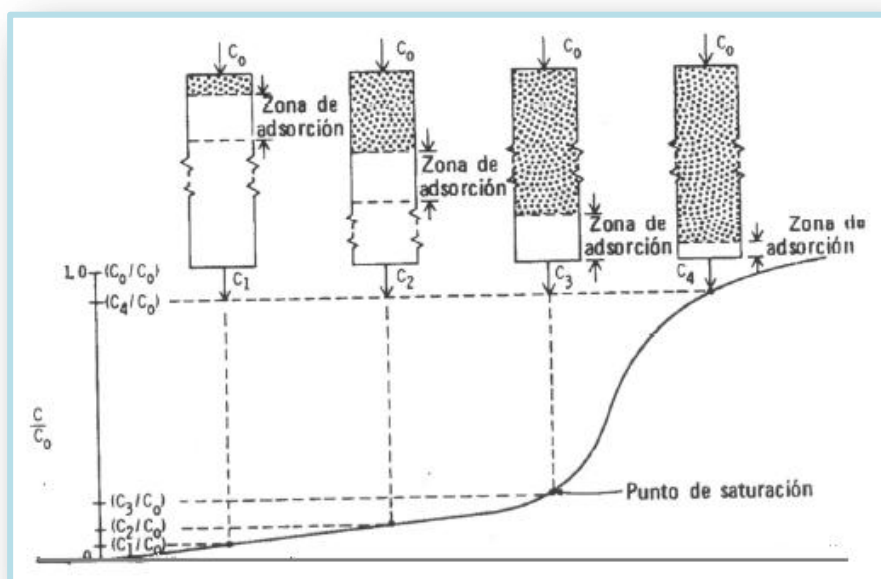


## CINETICAS DE ADSORCION

Las técnicas convencionales de adsorción se usan mucho en el tratamiento del aguas y aguas residuales. A continuación se presentan los parámetros de diseño y características operacionales de los sistemas de adsorción.

### 3.2.1. Curva de saturación (curvas de ruptura)

En la figura 3.2.1.1 es un gráfico del modelo de absorción que normalmente se obtiene para una absorción, en estado no-estacionario, de lecho fijo. El soluto o impureza de adsorbe más rápida y eficaz en las capas más superiores de alginato fresco durante los estados iniciales de la operación. Las capas más superiores están desde luego en contacto con la solución a la concentración mayor,  $C_0$ . Las pequeñas cantidades de soluto que escapan de estas primeras capas de adsorbente son separadas en los estratos inferiores del lecho, y la concentración de soluto en el efluente durante el periodo inicial es prácticamente cero ( $C = 0$ ). La zona primaria de absorción se encuentra inicialmente cerca de la cabeza de la columna o punto de alimentación. A medida que el agua contaminada fluye a través de la columna, las coas superiores de alginato llegan a saturarse prácticamente con el soluto y ya no son efectivas para una absorción posterior. Así la zona primaria de absorción se desplaza hacia abajo hacia las regiones de adsorbente más fresco.



#### 3.2.1.1. Representación esquemática del desplazamiento de la zona de absorción y la curva de saturación resultante.



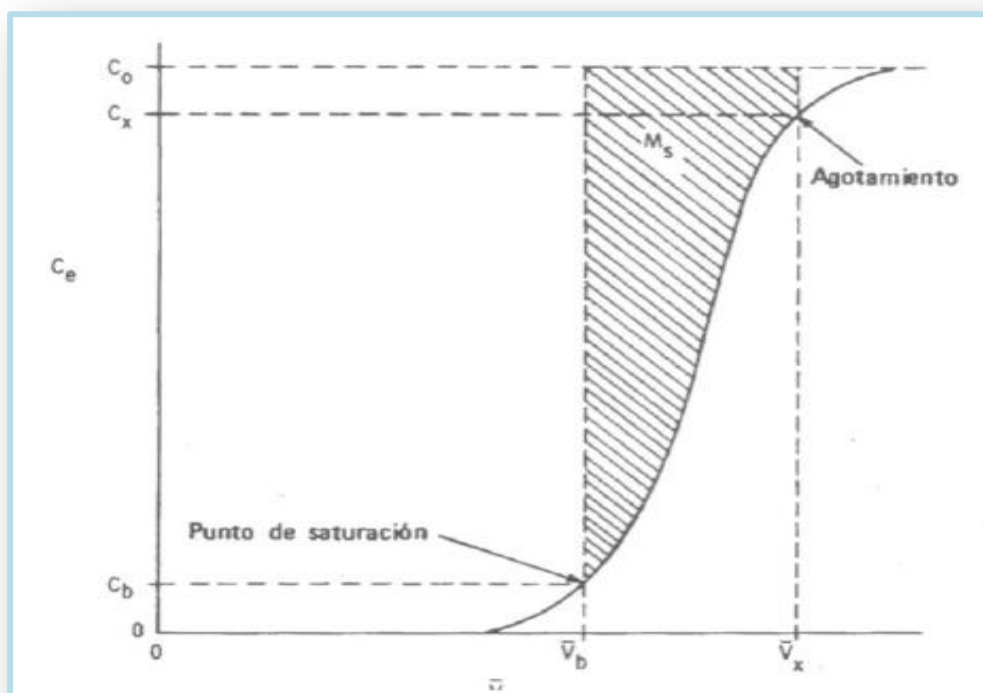
**CINETICAS DE ADSORCION**

El desplazamiento de esta zona acompañada por el desplazamiento del frente de concentración  $C_0$ , se efectúa con una velocidad más lenta que la velocidad lineal de la disolución. A medida que la zona primaria de absorción se desplaza en el sentido descendente, más y más soluto a pasar con el efluente, como se indica la secuencia de dibujos de la figura 3.2.1.1. El gráfico de  $C/C_0$  en función del tiempo (para un caudal constante) o el volumen de agua tratada indica un aumento en la relación concentración de efluente e alimentación, a medida que la zona se desplaza. El punto de saturación de esta curva representa el punto de operación para el cual - para todos los objetos prácticos - la columna esta en equilibrio con el agua de alimentación, y más allá de este punto, la absorción de soluto será pequeña. En este punto es recomendable reactivar o reemplazar el alginato.

Los factores que influyen en la forma de la curva incluyen; concentración del soluto, pH, mecanismos controlados de la velocidad de absorción y naturaleza de las condiciones de equilibrio, tamaño de la partícula, y la altura del lecho y la velocidad de flujo. Como regla general, el tiempo requerido hasta el punto de saturación se disminuye por (1) aumentar el tamaño del absorbente; (2) aumentar la concentración del soluto en alimentación; (3) aumentar el pH del agua; (4) aumentar el caudal; y (5) disminuir la altura del lecho. Si la altura total es menor que la longitud de la zona primaria de absorción requerida para absorber el soluto eficazmente, entonces la concentración del soluto en el efluente aumentará marcadamente desde el comienzo de la operación.

La figura 3.2.1.2 es una curva de saturación idealizada y esta expresada en concentración másica de soluto en el efluente,  $C$ , en función de cantidad total de masa de soluto libre de agua,  $V_e$ , que ha pasado a través de una sección transversal unitaria del la columna.





### 3.2.1.2. Curva de saturación ideal.

La curva de saturación está idealizada ya que se supone que la separación de soluto es total durante el comienzo de la operación. En la práctica, es corriente que el soluto pasa con el efluente al comienzo de la operación en concentraciones pequeñas. El punto de saturación se elige arbitrariamente para un valor bajo,  $C_b$ , de la concentración del soluto en el efluente. El sorbente se considera esencialmente agotado para una concentración arbitraria,  $C_x$ , elegida muy cerca de  $C_0$ . En el sistema de absorción de balance másico.

Para el diseño, dos parámetros primarios son realmente de interés: (1) cantidad másica total de efluente,  $V_b$  que ha pasado por área transversal unitaria hasta el punto de saturación; (2) la naturaleza de la curva de saturación entre los valores  $V_b$ , y  $V_x$ .

El área rayada de la figura 3.2.1.2 representa la cantidad de soluto o impureza que ha sido absorbido por el alginato en la zona de absorción primaria desde el punto de saturación hasta el agotamiento. Para desarrollar los modelos de columna, seguimos la siguiente ecuación empírica:

Los datos experimentales se ajustan a la ecuación empírica: [23]



CINETICAS DE ADSORCION

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[-\alpha(BV - BV_0)]}$$

Donde:

- C(t): Concentración a tiempo t, mg L<sup>-1</sup>
- C<sub>0</sub>: Concentración inicial, mg L<sup>-1</sup>
- BV: Bed volumen (volumen de solución entre el volumen ocupado por el adsorbente dentro de la columna).
- BV<sub>0</sub>: Volumen virtual de solución donde C(t) = 0.5C<sub>0</sub>
- α parámetro relacionado con la pendiente de la curva.

Este proyecto está sujeto al procedimiento DOC2-s03 Revisión y Mejora.

#### 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede.

#### 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- **DOC2-s03 Revisión y Mejora.**
- **[15] Pujante Rosell, Isaac. Adsorción de Paraquat. PFC, UPC, Departamento de Ingeniería química, 2006 [Biblioteca EPSEVG].**
- **[16] El-Rahman Abd [et al]. Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolita A. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2006, vol. 7, núm. 2, p. 21-27.**
- **[19] El Rahman Abd [et al]. Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolita A. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2006, vol. 7, núm. 2, p. 21-27.**
- **[22] Szygula, Agata [et al]. Biosorption of textile azo-dyes by chitosan: equilibrium and kinetic studies.**
- **[23] Ruiz M; Sastre A.M.; Zikan M.C.; Guibal E, Palladium sorption on glutaraldehyde crosslinked chitosan in dynamic systems. Journal of Applied Polymer Science, núm. 81, 2001, 153-165.**







**ADSORBENTES**

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

## 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es describir la documentación implicada en el proceso de información y consulta de la teoría relacionada con los tipos de adsorbentes, concretando con el alginato y alúmina, todo esto con la finalidad de tener una idea clara sobre los de adsorbentes que vamos a utilizar en el proyecto.

## 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este documento aplica a la búsqueda de información sobre los tipos de adsorbentes, más estricta respecto a los adsorbentes utilizados en el proyecto, el alginato y la alúmina, descripción escrita de estas, y más concreto, a los lugares en el ámbito de trabajo con responsabilidades que incluyen participar en la elaboración, revisión y aprobación de este documento.

## 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO:

### 3.1. Entrada

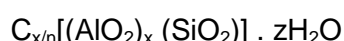
La mayoría de sustancias orgánicas se utiliza el carbón activo o las zeolitas, pero durante el transcurso de nuestro estudio utilizaremos alginato y alúmina, siendo estos el centro las explicaciones a lo largo del procedimiento.



### 3.2. Tipos de adsorbentes

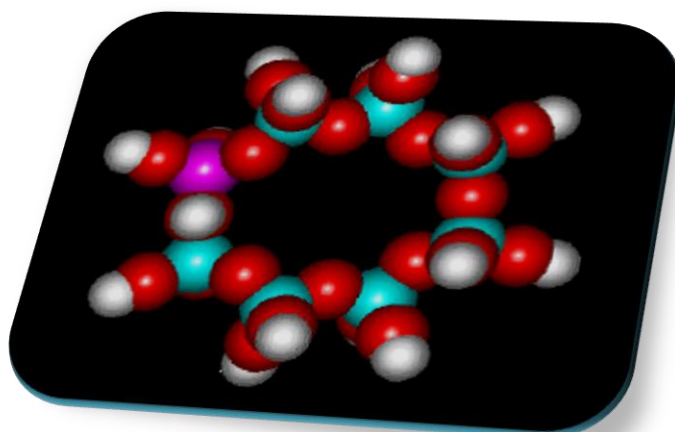
#### 3.2.1. Zeolitas

Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 angstrom. Corresponden a la siguiente fórmula general:



En esta fórmula x, y, n, z son números enteros e  $y > x$ . n es la valencia del catión C mientras que z es el número de moléculas de agua por unidad estructural cristalina. Existen zeolitas naturales que se comercializan; pero también existen muchas que se pueden sintetizar.

Las zeolitas están compuestas por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno, y oxígeno. La estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red con  $SiO_4$  en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. Las propiedades físicas proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas.



3.2.1.1. Imagen 3D de una zeolita.



## ADSORBENTES

### 3.2.1.1. Tipos de zeolitas

#### 3.2.1.1.1. Naturales

Zeolitas son minerales volcánicos naturales con un gran número de características que lo hacen único. Las zeolitas se forman cuando la ceniza volcánica se deposita en lagos alcalinos. La interacción de la ceniza volcánica con las sales del agua de los lagos produjo la alteración de la ceniza produciendo distinto tipo de materiales de zeolita.

Las zeolitas tienen una estructura cristalina inusual y una habilidad extraordinaria de intercambiar iones. En su estructura existe una gran cantidad de canales. Estos canales son normalmente de diámetros entre 0.5 a 0.7 nm, esto es solo un poco más grandes que el diámetro de las moléculas de agua. Esta propiedad se denomina micro-porosidad.

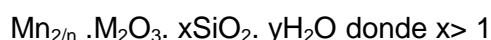
Los iones positivos están presentes en estos canales, que pueden ser intercambiados por otros iones. La sustitución de iones permite la adsorción de ciertos elementos contaminantes del suelo, agua y aire. Por ejemplo, se puede utilizar la zeolita para la extracción de calcio en agua dura. Las zeolitas intercambian los iones de sodio por iones de calcio, produciendo agua blanda. Las zeolitas además tienen una gran afinidad por ciertos metales pesados dañinos como el plomo, cromo, níquel y zinc.

#### 3.2.1.1.2. Sintéticas

Las Zeolitas sintéticas han sido producidas a nivel industrial, después de varios años de intenso trabajo de investigación y de laboratorio. Gracias a ello, se ha logrado un producto similar al obtenido en condiciones naturales, mediante la modificación de sus cationes.

#### 3.2.1.1.3. Tamices moleculares

Son cristales de zeolitas sintéticas, porosos, aluminosilicatos metálicos con una formula general:



El diámetro de los poros se controla por la composición del cristal y regula el tamaño de las moléculas que pueden entrar o ser excluidas. Por tanto los tamices pueden separar de acuerdo con el tamaño molecular y el grado de instauración. Se pueden conseguir





## ADSORBENTES

industrialmente. Tienen forma de lentejas, perlas o polvos. Se utilizan para la deshidratación de gases y líquidos y para una gran variedad de procesos. Se regeneran mediante calentamiento.

Las principales aplicaciones en la industria son catálisis, adsorción e intercambiador de iones.

### **3.2.2. Carbón activo**

El carbón activo, o carbón activado, es un material carbonizado y poroso que se ha sometido a un proceso de activación para amentar su porosidad y mejorar así sus propiedades adsorbentes. Algunos de los procesos de activación son la reacción con gases oxidantes (como CO<sub>2</sub> o aire), o vapor de agua, y por otro lado los tratamientos con adición de productos químicos como el ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). [11]

Los carbones activados poseen una capacidad de adsorción elevada y se utilizan para la purificación de líquidos y gases. Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se puede obtener una gran variedad de carbones activados que posean diferentes distribuciones de tamaño de poros.

Los carbones activos pueden clasificarse atendiendo al tamaño de las partículas. De esta manera se obtienen dos tipos de carbón activo:

- Carbón activo en polvo (CAP): presentan tamaños menores de 100 µm, siendo los tamaños típicos entre 15 y 25 µm..
- Carbón activo granular (CAG): los carbones activados de tipo granular presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm. Estos tipos de carbón activo pueden dividirse en dos subcategorías:
  - Carbón activo troceado (o sin forma): este tipo de carbón activo se obtiene por molienda, tamizado y clasificación según el tamaño de partícula obtenido.
  - Carbón activo conformado (o con una forma específica, cilindros, discos, entre otros): Los carbones conformados pueden obtenerse por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes.

Los carbones activados, pueden presentar elevadas superficies específicas, del orden de 1000 m<sup>2</sup>/g e incluso llegar a los 3000 m<sup>2</sup>/g. Los elevados valores de superficie específica





## ADSORBENTES

se deben en gran medida a la porosidad que presentan los materiales carbonosos, siendo los microporos los que mayor contribución tienen en la superficie específica.

Prácticamente cualquier material orgánico con proporciones relativamente altas de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado. Los carbones activados obtenidos industrialmente pueden provenir de madera y residuos forestales u otros tipos de biomasa, turba, lignito y otros carbones minerales, así como de diferentes polímeros y fibras naturales o sintéticas.

Se pueden obtener de diversas formas;

- Mediante activación térmica llamada también activación física, a pesar de que la activación se produce por la reacción (química) del agente activante (un oxidante como el aire, vapor de agua,  $\text{CO}_2$ , etc.) con el carbono del material que está siendo activado.
- Activación química este tipo de activación la materia primera se hace reaccionar con un agente químico activante. En este caso la activación suele tener lugar en una única etapa a temperaturas que pueden variar entre 450 °C y 900 °C. No obstante, en este tipo de activación, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante.
- En solución acuosa: Cuando la impregnación tiene lugar en medio acuoso, la activación se lleva a cabo en dos tratamientos térmicos consecutivos en atmósfera inerte. El primero a temperaturas bajas, pero superiores a los 200 °C (que se utiliza solo para evaporar el agua y dispersar el hidróxido de potasio) y el segundo entre 700 y 900 °C.
- Mediante una mezcla física de proporciones entre 2:1 y 4:1 de hidróxido de potasio y materia prima. En el caso de una mezcla física no es necesario llevar a cabo el primer tratamiento.

El carbón activo el adsorbente más adecuado para el tratamiento de las aguas, presenta con frecuencia grandes limitaciones, entre las que se pueden señalar las siguientes:

- Baja eficacia para la eliminación de determinados tipos de compuestos orgánicos; en general, de cierta polaridad.
- Elevado coste de regeneración. Esta operación ha de llevarse a cabo en la mayor parte de los casos por vía térmica, con una importante inmovilización de capital,





## ADSORBENTES

alto consumo energético y pérdidas de adsorbente que alcanzan hasta el 10% o más de la masa del mismo en cada ciclo, como consecuencia de la reducción de tamaño de las partículas. Para que sea económica la aplicación de carbón es necesario un medio eficaz para regenerarlo una vez que se haya alcanzado su capacidad de adsorción.

Los métodos para regenerar el carbón activo son:

- Paso de vapor a baja presión a través del lecho, para evaporar y eliminar el disolvente ocluido. Si el carbón usado sólo ha adsorbido algunos productos muy volátiles, puede practicarse la regeneración del mismo mediante vapor, que además es útil para quitar la obstrucción de la superficie de los gránulos y esterilizar el carbón.
- Extracción del adsorbato mediante un disolvente, un ácido o un álcali. Se citan desarrollos que emplean un disolvente a 100°C y a pH elevado, con pérdidas de carbón del orden del 1 %.
- Regeneración por vía térmica.
- Tratamiento del carbón con gases oxidantes.

Para la regeneración del carbón activo se pueden también usar hornos de infrarrojos. Este tipo de hornos, que funcionan desde 1973, a escala piloto en principio y posteriormente con capacidades de hasta unas 15 t/día, permiten la regeneración del carbón activo en polvo

### **3.2.2.1. Aplicaciones**

- Uso médico. El carbón activado es utilizado como agente adsorbente para tratar envenenamientos y sobredosis por ingestión oral. Previene la absorción del veneno en el estómago.
- Filtros para aire, gas comprimido y purificar el agua. Los filtros con carbón activado se utilizan generalmente en la purificación de aire, del agua y de gases para quitar vapores de aceite, olores y otros hidrocarburos del aire y de gases comprimidos.
- Usos ambientales Las propiedades de adsorción del carbón activado son muy útiles en la eliminación de contaminantes del aire como de flujos de agua implicados en procesos industriales:

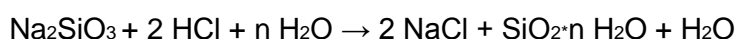


## ADSORBENTES

- Limpieza de vertidos,
- recuperación de aguas superficiales,
- tratamiento de agua potable,
- purificación de aire y
- recogida de compuestos volátiles procedentes de procesos industriales como pintura, limpieza en seco, repostaje de combustible...

### 3.2.3. Gel de sílice

El gel de sílice es un sólido amorfo, granular y porosa de SiO<sub>2</sub> hecho a partir de silicato sódico. A pesar de su nombre es un gel sólido y duro. Se produce a partir de la siguiente reacción:



Su gran porosidad de alrededor de 800 m<sup>2</sup>/g, le convierte en un absorbente de agua, por este motivo se utiliza para reducirla humedad en espacios cerrados; normalmente hasta un cuarenta por ciento. Es un producto que se puede regenerar una vez saturado, si se somete a una temperatura de entre 120-180 C°. Calentándolo desprenderá la humedad que haya absorbido por lo que puede reutilizarse una y otra vez sin que ello afecte a la capacidad de absorción, ésta solo se verá afectada por los contaminantes que posea el fluido absorbido.

Este gel no es tóxico, inflamable ni químicamente reactivo. Sin embargo, las bolsitas de bolitas de gel, llevan un aviso sobre su toxicidad en caso de ingestión. Se debe a que el cloruro de cobalto que se suele añadir para indicar la humedad del gel, sí es tóxico. El cloruro de cobalto reacciona con la humedad, cuando está seco es de color azul y se vuelve rosa al absorber humedad.

El gel de sílice, también conocido como Silicagel, es un producto absorbente, catalogado como el de mayor capacidad de absorción de los que se conocen actualmente. Es una sustancia química de aspecto cristalino, porosa, inerte, no tóxica e inodora, de fórmula química molecular SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, insoluble en agua ni en cualquier otro solvente, químicamente estable, sólo reacciona con el ácido fluorhídrico y el álcali. Bajo diferentes métodos de fabricación, se consiguen diferentes tipos de gel de sílice con diversas estructuras del poro, pudiendo llegar algunos a absorber hasta un 40% de su propio peso



## ADSORBENTES

en agua. Gracias a su composición química única y a su estructura física, el gel de sílice posee unas características incomparables con otros materiales similares, por ejemplo la alta absorción, funcionamiento termal estable, característica física estable, fuerza mecánica relativamente alta, etc.

Según el diámetro del poro se categoriza el gel de sílice como de poro fino o macro poroso, cada uno de ellos con una capacidad diferente de absorción en función de la humedad relativa, por lo que la elección del tipo debe ajustarse según las condiciones de utilización.

El gel de sílice también puede diferenciar la adsorción de diferentes moléculas actuando como un absorbente selectivo.

Las principales aplicaciones son:

- Sequedad estática;
  - Embalajes a prueba de humedad (materiales electrónicos y fotosensibles),
  - aplicaciones de instrumental de precisión y eléctrico,
  - comestibles,
  - medicinas,
  - armas,
  - zapatos y ropa,
  - productos de cuero,
  - deshumidificación de armarios o espacios cerrados y
  - instrumentos musicales.
- Sequedad dinámica;
  - Aire seco en almacenes, laboratorios farmacéuticos, fabricas de instrumentos de precisión y electrónicos,
  - aire comprimido,
  - deshidratación,
  - fabricación de gases industriales y
  - control de humedad en el medio ambiente.
- Deshidratación de líquidos;
  - Deshidratación de solventes orgánicos,
  - deshidratación de metanol, etanol, benceno, tolueno, gasolina,
  - deshidratación de refrigerantes (amoníaco, freón, diclorometano),





### ADSORBENTES

- deshidratación de aceite y
- absorción y separación de sustancias.

Por último añadir que la superficie de la sílice tiene gran afinidad por el agua por lo que el uso más habitual del gel de sílice es para secar gases y líquidos. Además, es más barata y fácil de regenerar que las zeolitas, aunque no es óptimo para secar gases a altas temperaturas. Es recomendable evitar su contacto con agua líquida porque puede dañarla.

#### 3.2.4. Otros adsorbentes

En la actualidad, se están realizando muchas investigaciones en el desarrollo de nuevos adsorbentes basados en polímeros. Las resinas poliméricas orgánicas se han venido usando durante años en intercambio iónico. Con el paso del tiempo, estas resinas se han usado para la adsorción de compuestos orgánicos disueltos en agua, aplicación en la que compiten con el carbón activo; y aunque en algunos casos sean más caros, el coste global de la operación puede ser menor en el caso de tratar corrientes residuales concentradas. [23]

ADSORBENTE	APLICACIONES INDUSTRIALES
Tierra de batán	Refinado de fracciones del petróleo, aceites vegetales y animales, grasas y ceras
Arcillas tratadas por ácidos	Filtración por contacto y refinación de fracciones de petróleo
Negro de huesos	Refinación del azúcar; separación de cenizas de las disoluciones
Carbones decolorantes	Refinación del azúcar, aceites, grasas y ceras; decoloración y purificación de agua y otros líquidos
Magnesia	Tratamiento de gasolina y disolventes
Quitosano	Farmacéuticos, acción aglutinante, disgregante y como polímero para recubrimiento. Las acciones como hipocolesterolemiantes, antimicrobianos y cicatrizantes de heridas son algunos de los posibles usos terapéuticos del quitosano.





**ADSORBENTES**

### **3.3. Alginato**

#### **3.3.1 Introducción**

En 1883, el químico inglés E. C. C. Stanford, por digestión de frondas de ciertas algas pardas con carbonato sódico, obtuvo una masa gelatinosa que evaporada a sequedad presentaba "aspecto algo semejante al de la goma tragacanto". A esta nueva sustancia su descubridor le dio el nombre de "algina", derivado de alga. Este término se usó en un principio para designar la sustancia in situ en la planta; mientras que a los distintos productos comerciales que se obtuvieron posteriormente se les dio otras acepciones: ácido algínico, alginatos solubles, compuestos algínicos en general. [26]

La producción comercial sostenida de alginatos comenzó en 1929 por la compañía Kelco en California. En 1934 se inició la producción a escala limitada en Gran Bretaña y más tarde, durante la Segunda Guerra Mundial, surgió la industria de alginatos en Noruega, Francia y Japón.

#### **3.3.2. Procedencia de los alginatos**

Las algas pardas de la familia de las "feofíceas" constituyen la materia prima principal en la producción de alginato. El mismo, es un componente de la pared celular de tales organismos y se encuentra formando un complejo insoluble de ácido algínico y sus sales cálcica, magnésica y de metales alcalinos en varias proporciones.

Las algas pardas crecen en todas las regiones de aguas frías del mundo, en los hemisferios norte y sur. Tal como ocurre con las plantas y árboles terrestres, entre ellas existe una enorme variedad de especies que varían en tamaño, forma, así como en el porcentaje y calidad del alginato que producen. De interés para su aplicación industrial, se puede mencionar especies de los géneros: *Lessonia* (*Nigrescens*, *Flavicans*, *Trabeculata*), *Macrocystis* *Pyrifera*, *Durvillea* *Antártica*, *Laminaria* (*Digitata*, *Saccharina* y *Cloustoni*), *Ascophyllum*, *Fucus*, etc. Corresponden a organismos de grandes tamaños, conocidas también como Macroalgas o Kelp, que alcanzan 1 a 2,5 metros de longitud (especies de los géneros *Lessonia*, *Laminaria*, etc.) y algunas de hasta 8 metros o más del género *Macrocystis*. Dichas algas marinas, recursos de naturaleza subantártica (temperatura del agua entre 13° y 20° C), viven y crecen constantemente en la zona costera ínter y submareal (entre y bajo el nivel de las mareas respectivamente) hasta los



## ADSORBENTES

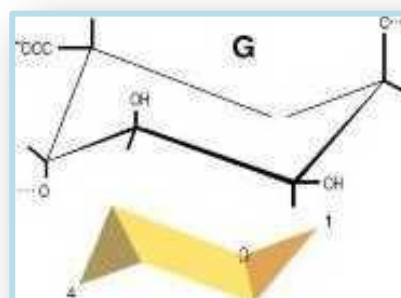
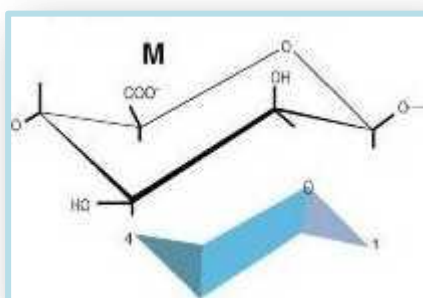
20 o 30 metros de profundidad. Son organismos fotosintéticos que sin embargo no están catalogados como vegetales verdaderos y tienen altas tasas de crecimiento y renovación anual, lo que las hace un recurso natural renovable de gran importancia. [27]



### 3.2.2.1 Fotografías de algunas algas pardas

### 3.3.3. Estructura química

Los alginatos son las sales del ácido algínico, polisacárido lineal constituido por dos unidades monoméricas, el ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) y el ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G). Estos se agrupan en bloques de secuencias MM, MG, unidos por enlaces glucosídicos  $\beta$  (1-4); y bloques GG, GM, unidos por enlaces glucosídicos  $\alpha$  (1-4).



#### 3.3.3.1. $\beta$ - (1-4) -D-ácido Manúronico

#### 3.3.3.2. $\alpha$ - (1 - 4) L-Acido Gulurónico

El ácido algínico, a su vez forma cuatro tipos de segmentos de bloque de homopolímeros, aunque realmente podemos decir que son tres, ya que el bloque MG y GM es una forma de unión aleatoria.

Las diferencias de la relación M/G y la configuración de bloque explica las diferencias de las propiedades y funcionalidad del alginato, en especial, la capacidad gelificante y la

## ADSORBENTES

fuerza de gel. A modo de referencia, la relación M/G depende de factores tales como la especie de la alga marina, la parte del alga marina utilizada, la ubicación costera y la estación de cosecha.

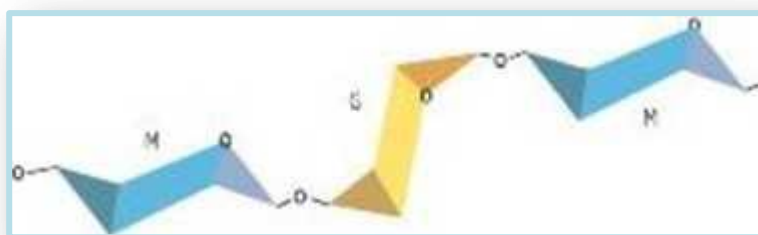
El grupo carboxilo, dentro de las unidades M y G, intercambia iones con facilidad, y puede reaccionar con varios tipos de cationes. Esto se traduce en cambios de las propiedades y la funcionalidad del alginato. Al utilizar estas reacciones químicas y los cambios de funcionalidad asociados, los alginatos tienen numerosas aplicaciones comerciales en diversas categorías, tales como agente espesante, agente gelificante, estabilizante de dispersión, coagente de textura o bien, formador de filamentos o películas. [5][24]



**3.3.3.3. Segmento de bloque M que sólo comprende la unión M-M,**



**3.3.3.4. Segmento de bloque G que sólo comprende la unión G-G**



**3.3.3.5. Segmento de bloque aleatorio M y G que comprende la unión aleatoria M-G**

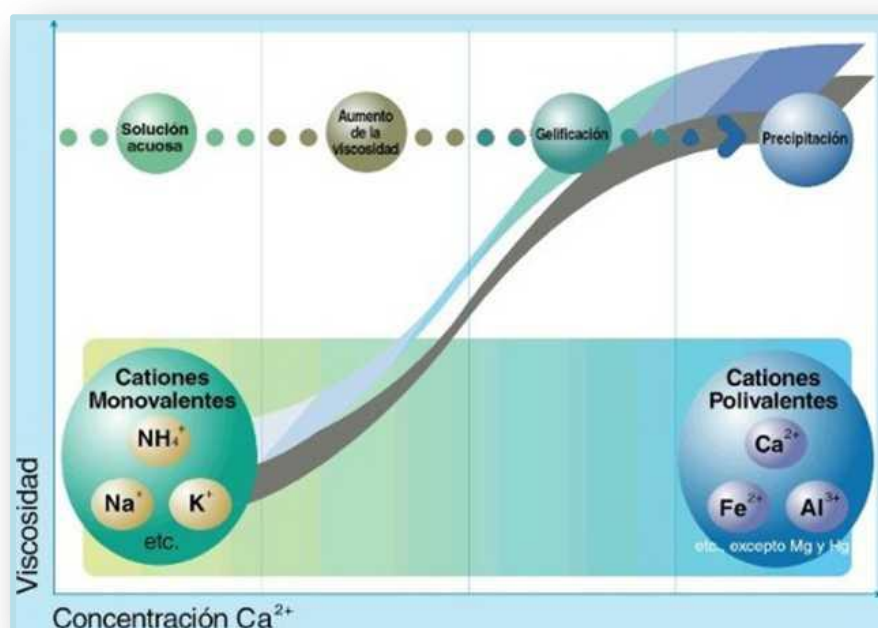
### **3.3.4. Propiedades fisicoquímicas**

#### **3.3.4.1. Estabilidad**

La mayor ventaja de los alginatos es su comportamiento en solución acuosa. Una variedad de cationes se combina con los grupos carboxilos de alginatos, lo que se traduce en un cambio importante de sus propiedades y funcionalidad.

## ADSORBENTES

Los alginatos se transforman rápida y suavemente por reacciones de intercambio iónico con sales de metales divalentes. Esto se representa en la siguiente gráfica 3.3.4.1.1 que muestra el cambio de viscosidad a medida que se produce el intercambio iónico entre iones monovalentes por divalentes. Al inicio, la solución de alginato tiene propiedades de flujo laminar, terminando en una estructura firme de gel.



### 3.3.4.1.1. Viscosidad respecto concentración de sales

El grado de polimerización (GP) de un alginato es una medida del peso molecular promedio de sus moléculas y corresponde al número de unidades de ácidos urónicos en la cadena polimérica. La viscosidad de las soluciones de alginato se relaciona directamente con el grado de polimerización y el peso molecular; mientras que la pérdida de viscosidad de las mismas que se produce comúnmente durante el almacenaje es una medida de la extensión de un proceso de depolimerización del alginato.

Comercialmente se producen alginatos (principalmente alginato de sodio) de baja, media y alta viscosidad (esto se refiere a la viscosidad de sus soluciones acuosas al 1%), que presentan pequeñas diferencias en cuanto a estabilidad: con ciertas excepciones, la regla general es que los compuestos con un elevado grado de polimerización son menos estables que aquellos con un GP bajo.



**ADSORBENTES**

El ácido algínico es el menos estable de los productos, más aún aquellos materiales con alto grado de polimerización en los cuales las largas cadenas pueden degradarse en unidades menores en unos pocos meses a temperatura ambiente. Sin embargo, los compuestos de cadenas más cortas resultan estables.

A pesar de las diferencias mencionadas en cuanto a estabilidad, todo compuesto algínico comercial deberá almacenarse en un lugar fresco a temperaturas de 25°C o menores, pues la elevación de la misma puede causar una significativa depolimerización que afecta a las propiedades comercialmente útiles como la viscosidad y la fuerza de los geles. El área de almacenaje deberá también tener un medio de control de la humedad ambiente a fin de que el producto no supere su contenido usual de humedad (10-13%), lo que incrementa la depolimerización.

Las sales de cationes monovalentes  $[\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, (\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}^+]$  del ácido algínico y su éster de propilenglicol son solubles en agua; no así el ácido algínico y la sal cálcica. Las soluciones neutras de alginatos de baja a media viscosidad pueden ser mantenidas a 25°C por varios años sin apreciable pérdida de viscosidad y además con muy baja susceptibilidad al ataque microbiano.

Como ya se mencionó, las soluciones de alginatos altamente polimerizados son poco estables aún a temperatura ambiente y tienden a sufrir depolimerización a medida que se incrementa la temperatura.

En cuanto a la compatibilidad con otros compuestos, como las soluciones de alginatos contienen un polisacárido anión, pueden dar productos insolubles al mezclarse con ciertos cationes. Tales soluciones resultan incompatibles con la mayoría de los cationes di y trivalentes, con las sales de amonio cuaternarias usadas generalmente como bactericidas, con ácidos lo suficientemente fuertes como para producir la precipitación del ácido algínico y con álcalis fuertes, los cuales producen una ruptura gradual de las cadenas polisacáridas.

#### **3.3.4.2. Solubilidad**

Esta propiedad se ve afectada tanto por factores físicos como químicos, los que se analizan a continuación.





**ADSORBENTES**

La cantidad de alginato que se disolverá en agua está limitada por la naturaleza física de las soluciones, más que por la solubilidad del compuesto en sí. Al incrementarse la concentración de alginato, la solución pasa de un estado de líquido viscoso a una pasta espesa, punto en el cual se vuelve muy difícil de dispersar el alginato remanente.

Factores físicos: La solubilización de los compuestos de alginato se ve afectada tanto por el tamaño como por la forma de las partículas. Usualmente se prefiere un material basto o grosero cuyas partículas resultan más fáciles de dispersar y suspender, aunque tienen una baja velocidad de hidratación. Las partículas finas se disolverán más rápidamente, pero existe mayor riesgo de que se aglomeren; éste efecto puede disminuirse diluyendo el alginato en presencia de otro polvo, por ejemplo azúcar.

Factores químicos: La solubilización de estos productos en agua resulta dificultosa si se realiza en presencia de compuestos que compiten con las moléculas de alginato por el agua necesaria para su hidratación. Así, la presencia de azúcares, almidón o proteínas en el agua reducirá la proporción de hidratación y se requerirán mayores tiempos de mezcla. Las sales de cationes monovalentes (como el NaCl) tienen un efecto similar a concentraciones cercanas al 0.5%. Lo mejor es agregar todas estas sustancias después de que el alginato fue hidratado y disuelto.

La presencia de pequeñas cantidades de cationes polivalentes inhibe la hidratación de los alginatos y proporciones elevadas de los mismos causan su precipitación. El alginato sódico resulta de difícil disolución en aguas duras y leche debido a que ambas contienen iones calcio; éstos deben ser primero secuestrados con un agente complejante tal como hexametáfosfato de sodio o ácido etilenediamino tetraacético (EDTA).

Los alginatos en general son insolubles en solventes miscibles con el agua como ser alcoholes y cetonas. Las soluciones acuosas (1%) de la mayoría de los alginatos toleran la adición de 10-20% de tales solventes; pero proporciones mayores impiden una correcta hidratación de las moléculas.

#### **3.3.4.3. Viscosidad**

La viscosidad es la propiedad fundamental de las soluciones de alginato y junto a su reactividad frente al calcio, es la que genera las características únicas de tales compuestos como espesantes, estabilizantes, gelificantes, etc.







**ADSORBENTES**

A las concentraciones empleadas en la mayoría de las aplicaciones, las soluciones de alginato tienen un comportamiento pseudoplástico, es decir que la viscosidad decrece al aumentar el grado de cizallamiento (por agitación o bombeo). Este efecto es reversible, excepto a niveles de cizalla muy elevados, y es más marcado en las soluciones de alginatos de alto peso molecular y las de alginato sódico que contienen iones calcio. Algunas de estas soluciones pueden presentar incluso un comportamiento tixotrópico, en el cual la viscosidad varía con el tiempo a una velocidad de agitación constante.

Esta propiedad de las soluciones de alginatos puede ser muy variable y es función de numerosos factores, entre los que cabe mencionar los siguientes:

- **Peso molecular:** Cuanto mayor es PM del alginato, más viscosas resultan sus soluciones. Los productores pueden controlar el PM de los compuestos de alginato (grado de polimerización) variando las condiciones de extracción y manufactura. Se ofrecen generalmente productos con GP comprendidos entre 100 y 1000 unidades, que dan viscosidades en el rango de 10-1 000 mPa.s (soluciones al 1%).
- **Concentración:** Los alginatos comerciales puede obtenerse en diferentes grados de viscosidad – alto, medio y bajo - la que puede controlarse variando las concentraciones empleadas dentro de un rango más o menos estrecho.
- **pH:** La viscosidad de las soluciones de alginato de sodio es casi independiente del pH en el rango entre 5 y 10, presentando un valor ligeramente mayor cerca de la neutralidad (pH 6-8) debido a efectos repulsivos de los grupos carboxilos cargados negativamente (COO<sup>-</sup>), los que mantienen extendidas las cadenas del polímero e incrementan su capacidad de unión de moléculas de agua. Por debajo de pH 4,5 la viscosidad tiende a incrementarse por la disminución de la solubilidad del ácido algínico libre, el cual precipita en forma de gel a un pH de 3-3,5.
- **Temperatura:** Las soluciones de alginatos se comportan igual que otros fluidos en la dependencia de la viscosidad con la temperatura: dentro de cierto rango, la viscosidad de tales soluciones decrece aproximadamente 2,5% por cada grado de incremento en la temperatura (Figura 5). El proceso es reversible, pudiendo la solución volver a su viscosidad inicial por enfriamiento. Sin embargo, si las soluciones de alginatos se mantienen a temperaturas elevadas (50°C) durante períodos extensos, la viscosidad decrece irreversiblemente debido a un proceso



## ADSORBENTES

de despolimerización; comportamiento que deberá tenerse muy en cuenta durante el almacenamiento de los productos obtenidos industrialmente.

- Fuerza iónica: la viscosidad de las soluciones de alginato de sodio decrece levemente por la adición de sales de cationes monovalentes. Como es frecuente con otros polielectrolitos, el polímero en solución tiende a contraerse al aumentar la fuerza iónica de la misma. Este efecto se hace máximo a concentraciones salinas cercanas a 0,1 N.

Un efecto contrapuesto se tiene al agregar a las soluciones de alginato iones de metales polivalentes, dentro de los cuales el calcio es particularmente importante: la viscosidad se incrementa al aumentar la concentración de los mismos, proceso que se acompaña de cambios tixotrópicos.

### **3.3.5. Geles de alginato**

Como se explicó en párrafos anteriores, las soluciones de alginato permiten, a concentraciones tan bajas como 0,25% a 0,5% estabilizar emulsiones, suspensiones y espumas; mientras que a concentraciones mayores y en presencia de ciertos iones (principalmente calcio) forman geles de tipo químico, no reversibles al calentarlos y de dureza variable según los pesos moleculares de los polisacáridos componentes. Éstos encuentran variadas aplicaciones en la industria, particularmente cuando el calcio es usado como ión divalente.

Las soluciones de alginato también forman geles por acidificación en condiciones controladas; éstos son generalmente más débiles que los geles de calcio y, a diferencia de ellos, dan una sensación de fusión en la boca, por lo que tienen muchas aplicaciones en la industria de alimentos.

### **3.3.6. Geles de calcio**

El calcio es el ión divalente de mayor empleo en la formación de geles de alginato debido a que sus sales son económicas, de fácil disponibilidad y no tóxicas. Las más usadas son el carbonato de calcio, sulfato, cloruro, fosfato o tartrato.

Para obtener un gel de características apropiadas, los iones calcio deben ser liberados lentamente en la solución del alginato; lo cual se logra empleando una sal de calcio de baja solubilidad, por ejemplo el citrato de calcio.

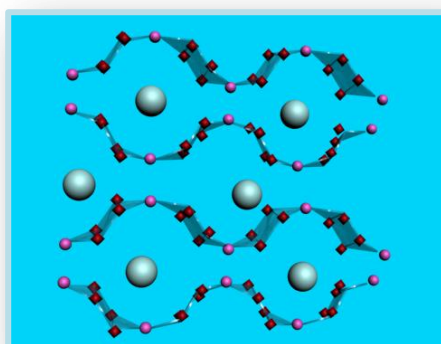


## ADSORBENTES

Un método alternativo consiste en usar una sal de calcio que sea prácticamente insoluble en soluciones neutras, pero que se disuelva a medida que baja el pH; es el caso del fosfato dicálcico. Este tipo de sales se emplea con el agregado de un ácido de baja solubilidad (por ejemplo, ácido adípico) que gradualmente baja el pH de la solución, permitiendo la liberación de los iones calcio y la formación del gel.

El tiempo requerido para formar el gel puede ser controlado por la solubilidad de las sales cálcicas y ácidos empleados, el tamaño de las partículas y la temperatura de operación. También resulta ventajoso el empleo de agentes secuestrantes o complejantes, los que permiten retardar el proceso de gelificación demorando la disponibilidad de iones calcio hasta que el alginato es completamente dispersado e hidratado.

Cuando dos o más cadenas de bloques G se alinean lado a lado resulta un hueco en forma de diamante, el cual tiene la dimensión ideal para acomodar en su interior un ión calcio, formándose una estructura dimérica.



### 3.3.6.1. Cadenas de bloques G.

Éste modelo fue propuesto por Grant en 1973 ("egg-box model") para explicar las propiedades gelificantes de los alginatos al reaccionar con sales cálcicas. Según los porcentajes de regiones de bloques G y M, que varían en las distintas especies de algas, serán las características de los geles de alginatos. Por ejemplo, el alginato obtenido de *Laminaria hyperborea*, con un alto porcentaje de segmentos poligulurónicos (Véase cuadro 3.3.6.2) forma geles rígidos, con baja capacidad de unión de agua y tendencia a la sinéresis (pérdida de agua por proceso de exudación del gel, que produce su

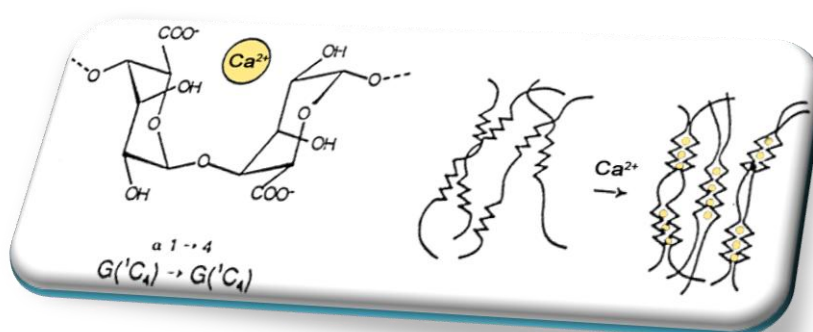
## ADSORBENTES

contracción). Por el contrario, el alginato de *Macrocystis pyrifera* o *Ascophyllum*, forma geles elásticos, con baja tendencia a la sinéresis y capacidad de sufrir deformación.

Especie	%M	%G	M:G	Contenido de alginato (%sobre algas secas)
<i>Laminaria hyperborea</i>	30	70	0.45	25-27
<i>Laminaria digitata</i>	55	45	1.20	20-26
<i>Macrocystis pyrifera</i>	60	40	1.50	26
<i>Ascophyllum nodosum</i>	65	35	1.85	26-28
<i>Lessonia nigrescens</i>	60	40	1.50	35
<i>Ecklonia máxima</i>	55	45	1.20	40

### 3.3.6.2. Porcentajes de ácido manurónico y ácido gulurónico, relaciones M/G y contenido de alginato para varias especies comerciales de algas pardas.

El modelo "egg-box" (caja de huevos) anteriormente mencionado explica la formación de los geles de alginato con sales cálcicas y se basa en la formación de una unidad dimérica entre los iones calcio y las cadenas del polímero en forma de bucles (regiones de bloques GG). La estructura tridimensional de las cadenas ricas en ácidos gulurónicos generan distancias entre los grupos carboxilos e hidroxilos que permiten un alto grado de coordinación de iones calcio, formándose la estructura mostrada en la Imagen 3.3.6.3.



### 3.3.6.3. Representación esquemática de la asociación de las secuencias poligulurónicas por quelación por Calcio.

### 3.3.7. Geles ácidos

La estructura de estos geles no ha sido estudiada tan profundamente como la de los geles de calcio, probablemente porque son de aplicación más limitada. Se sabe que, al descender el pH de las soluciones, un número creciente de grupos carboxilo resulta protonado, lo cual reduce la repulsión eléctrica entre las cadenas del polímero, que se



**ADSORBENTES**

acercan entre sí y generan uniones de tipo puente hidrógeno. Esto produce, en un principio, un aumento en la viscosidad y eventualmente, a pH 3.5-4.0 se forma el gel. Pequeñas cantidades de calcio (menores a 0.01%) deben estar presentes, aunque no se conoce la razón.

### **3.3.8. Extracción de los alginatos**

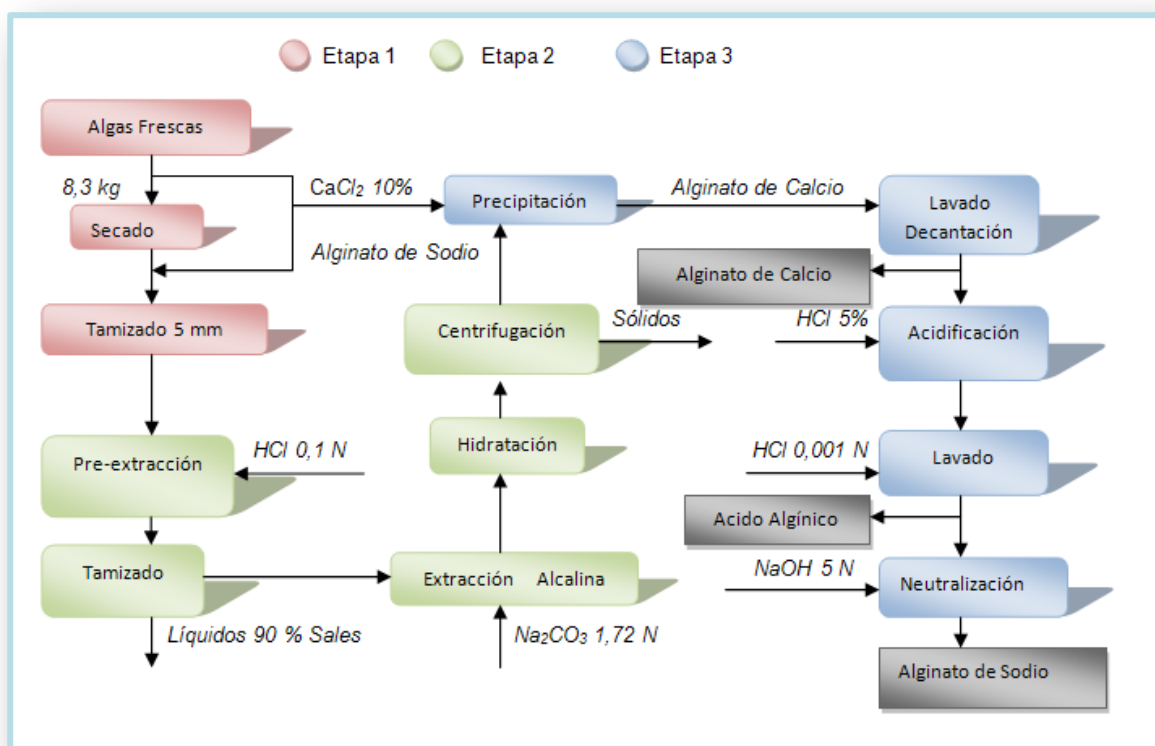
Un tratamiento preliminar de las algas con un ácido permite eliminar los iones calcio unidos al alginato.

La solubilización de las macromoléculas se obtiene a continuación de neutralizar con una base (generalmente NaOH) formando una sal alcalina. El alginato se precipita por reacidificación, bajo la forma de ácido algínico o por la adición de cloruro cálcico, bajo la forma de alginato cálcico. En algunos casos se elimina por un nuevo tratamiento ácido, en el cuadro 3.3.8.1 se pueden distinguir en tres etapas:

- Tratamiento primario, secado, molienda y tamizado
- Extracción de alginato de sodio, lixiviación, maceración, separación por centrifugación.
- Purificación: Obtención de alginato de calcio, ácido algínico y alginato de sodio.



## ADSORBENTES



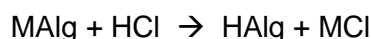
### 3.3.8.1. Extracción de los alginatos

#### 3.3.8.1. Tratamiento primario

En primer lugar, se secan las algas. Luego se tamizan en un tamiz vibratorio y se separa una porcentaje de arena, En este punto se tiene al sólido seco y disgregado en pequeñas partículas para la separación de los alginatos.

#### 3.3.8.2. Extracción de alginato de sodio

En segundo lugar, se realiza una lixiviación con ácido clorhídrico que permite el intercambio de los cationes presentes, generalmente  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ , transformando los alginatos de la matriz sólida en ácido algínico (insoluble) permitiendo una recuperación más eficiente de los mismos. La reacción de liberación del ácido algínico puede esquematizarse como sigue:





**ADSORBENTES**

Este tratamiento se lleva a cabo con una solución de HCl 0.1 N durante 2 horas. A continuación se lavan y filtran las algas con el fin de eliminar los restos ácidos provenientes del HCl agregado en exceso (que dificultaría la siguiente operación). Los líquidos de lavado pueden ser utilizados para recuperar potasio (que es el que se libera en esta operación) dado que las algas tienen gran cantidad de potasio en su estructura. A continuación el residuo sólido se separa y somete a una maceración: el ácido algínico obtenido en el paso anterior se somete a un tratamiento alcalino para solubilizar el extracto como alginato de sodio. La obtención del alginato de sodio crudo permite la separación del alginato de la matriz sólida mediante métodos físicos (filtración, centrifugación, decantación, etc.) dado que el alginato de sodio es soluble. Se emplean distintos agentes proveedores de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH y NaCl) a distintas concentraciones, trabajando en un rango de temperaturas entre 20 y 80 °C mediante el uso de un baño termostático durante un tiempo operativo entre 0,5 y 3 horas. La reacción que tiene lugar es:



**3.3.8.2.1. Hidratación**

Una vez transformado el compuesto de interés en alginato de sodio es necesario hidratar las algas para facilitar su migración a la fase acuosa como el proceso es difusivo es necesario favorecerlo actuando en tres direcciones: grandes cantidades de agua, aumento de la temperatura y agitación de la masa

**3.3.8.2.2. Separación de la matriz sólida**

Una vez transformado el compuesto en alginato de sodio es necesario hidratar las algas para facilitar su migración a la fase acuosa. Como el proceso es difusivo es necesario favorecerlo actuando en tres direcciones: grandes cantidades de agua, aumento de la temperatura y agitando la masa.

Posteriormente se lleva a cabo la separación de la masa sólida en la que se utiliza una centrífuga de canasto. En este punto se tiene el alginato de sodio impurificado con diversos elementos que resisten el ataque ácido y básico y se separan en la misma fase que este alginato.



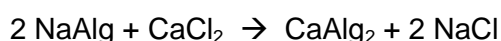


### ADSORBENTES

Esto es lo que se denomina alginato de sodio crudo. Como control de esta etapa se determina la viscosidad del filtrado para la maceración llevada a cabo a 50 °C y cada tiempo de la misma.

#### **3.3.8.3. Purificación**

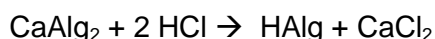
La idea básica sobre la purificación consiste en cambiar de fase el compuesto de interés para eliminar con la otra fase los contaminantes, la posterior recuperación del compuesto se realiza, por lo tanto, en mejores condiciones de pureza, en este caso se precipitará el alginato quedando los contaminantes, en su gran mayoría, en las aguas sobrenadantes, eliminándose con ellas, la precipitación se realizó con cloruro de calcio al 10 % hasta moderado exceso.



Las características del precipitado fueron fuertemente dependientes de las velocidades de agitación del medio y del agregado de reactivo, esto es razonable si se piensa que no todos los iones calcio tiene que ligar pares de moléculas sino que pueden formar una red de alginatos, lo que dependerá de las condiciones de operación, se separó por tamizado, flotación y centrifugación. [26]

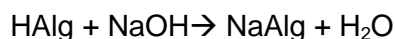
El sólido obtenido, Alginato de calcio, fue blanqueado y desodorizado mediante un lavado con NaClO. El alginato de calcio es el primer producto de interés comercial obtenido en forma purificada, a partir de él pueden obtenerse los restantes.

A continuación el alginato de Calcio fue transformado en ácido algínico por acidificación; para ello se realizaron tres lavados con solución de HCl al 5%



El ácido algínico obtenido fue escurrido y secado en estufa de vacío a 50°C hasta peso constante. Esto permitió retirar el agua absorbida (5-10 veces su peso).

El último producto buscado es el alginato de sodio el que se consigue desde la solución ácida de ácido algínico por alcalinización con soda cáustica 5 N, como este alginato es soluble en agua fue secado en estufa de vacío a 50°C hasta peso constante.





**ADSORBENTES**

**3.3.8.4. Preextracción ácida**

La etapa de preextracción ácida en el proceso de producción de alginatos es importante, debido a que permite que las sales de alginato se conviertan en ácido algínico dentro del alga y éste pueda ser extraído en forma de alginato de sodio, al ser tratado con el álcali correspondiente. Además, con el pretratamiento ácido se remueven al mismo tiempo compuestos fenólicos solubles en ácido, que forman productos poliméricos con el álcali y son responsables de la coloración café y la reducción de la viscosidad del producto final.

Al ser un proceso tan importante se ha creído conveniente realizar una explicación más detallada de este proceso. Existen dos métodos para realizar las preextracciones: de flujo continuo o de carga.

En la preextracción de flujo continuo se bombea una solución de ácido clorhídrico a una velocidad determinada, durante aproximadamente 7 minutos, manteniendo agitación constante de 800 rpm. Los iones calcio intercambiados que son arrastrados con el efluente se recolectan a intervalos de un minuto.



Por otra parte, en la preextracción ácida con carga se realizan una serie de lavados del alga, se ajusta el pH a 4 con ácido clorhídrico, con un tiempo de agitación de 15 minutos en cada lavado. Este tiempo es el mínimo indispensable para que ocurra la reacción y permitir la transformación de las sales de alginato en ácido algínico, con la liberación máxima de iones calcio en las condiciones establecidas. Este sistema también puede ser considerado como un sistema continuo limitado o semicontinuo.

La ventaja de realizar la preextracción con flujo continuo es que permite que la extracción se realice a temperaturas bajas (20 a 25 °C), con menor degradación del producto final. Sin embargo, se requiere un tiempo prolongado para asegurar la máxima extracción.

Según estudios realizados por Arvizu-Higuera observaron que el tipo de preextracción ácida sea de carga o de flujo continuo no tiene un efecto significativo en el rendimiento del producto final, pero existe una diferencia en la viscosidad de dicho producto; es más elevada con el tratamiento ácido de carga que con el de flujo continuo. Esto se debe a que en el sistema de flujo continuo, las algas son sometidas a un tratamiento ácido más severo con condiciones de pH más bajas que en el tratamiento de carga, y en consecuencia, el alginato sufre menor degradación.





 			<i>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</i>		Punto de información:
CODI: DOC2-s05		Revisión: 00		<a href="#">GESDOC</a>	Página 112 de 207
ADSORBENTES					

Otra diferencia es que la preextracción con flujo continuo tiene mayor eficiencia para la liberación de iones calcio.

El tratamiento de carga consume menos ácido, por lo que disminuye también los costos de producción porque al consumir menos ácido se necesita menos álcali durante la etapa de extracción para neutralizar el ácido residual.

La única desventaja del tratamiento ácido de carga es que requiere mayor tiempo de tratamiento; sin embargo, esto se puede solucionar en una planta industrial si se realiza el proceso de forma continua, es decir, iniciando una segunda carga después de realizar el primer lavado ácido. [29]

### **3.3.9. Tecnologías de obtención de alginato sódico.**

La producción de compuestos algínicos, entendiendo por tal al ácido algínico y sus sales de sodio, calcio, magnesio, etc. Presentan dos alternativas de manufactura que se diferencian principalmente en los intermediarios de reacción; éstos son:

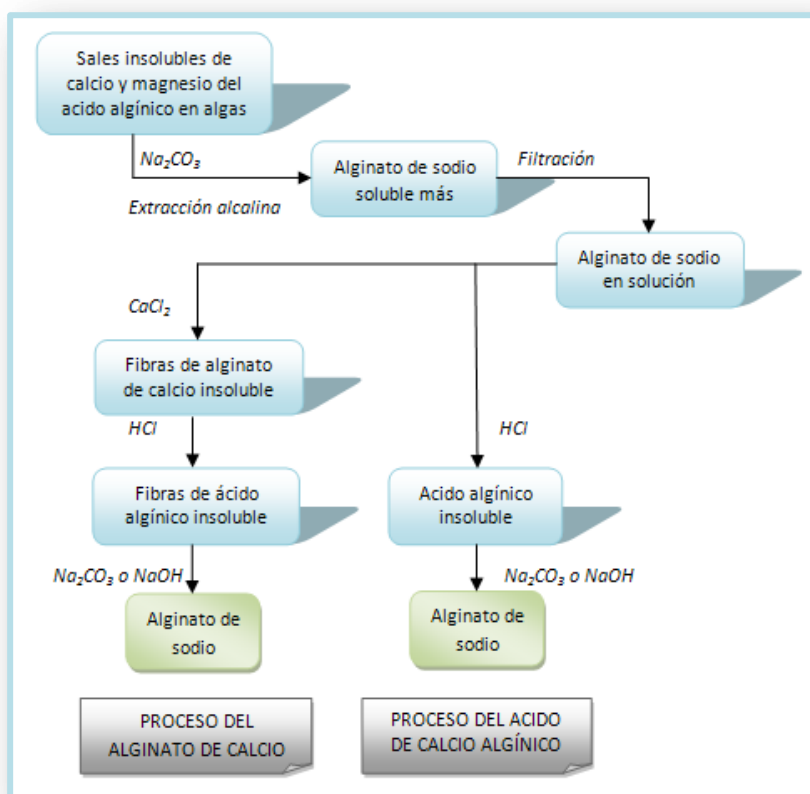
- Proceso del alginato de calcio
- Proceso del ácido algínico.

Cabe destacar que, si bien la descripción se basa en la secuencia de obtención del alginato de sodio, los procesos son idénticos para la producción de cualquier sal del ácido algínico, con la sola variación de las materias primas empleadas.

Como puede verse en la imagen 3.3.9.1, la química de ambos procesos es relativamente simple. Las principales dificultades se presentan en las separaciones físicas que se requieren, tales como la necesidad de filtrar residuos legamosos de las soluciones viscosas o de separar precipitados gelatinosos que retienen altas proporciones de líquido en su estructura y que resisten ambas operaciones, filtración y centrifugación.



ADSORBENTES



### 3.3.9.1. Procesos de formación del alginato.

A simple vista, el proceso del ácido algínico parece ser el de mayor simplicidad ya que evita una etapa, la de formación de alginato de calcio; sin embargo, presenta ciertas desventajas en detalles de operación:

- Cuando el ácido es precipitado, lo hace en forma de una masa gelatinosa que resulta sumamente difícil de separar, pudiendo producirse una considerable pérdida del producto.
- El gel retiene en su estructura una elevada proporción de líquido, lo que dificulta los procesos de escurrido y deshidratación, haciéndose necesario el uso de alcohol como solvente para la conversión a alginato sódico. Esto usualmente encarece el proceso, a menos que se logre un buen grado de recuperación del solvente, lo cual suele no resultar fácil.

El primer proceso, en cambio, presenta las siguientes ventajas:



**ADSORBENTES**

- La posibilidad de precipitar el alginato de calcio en forma de fibras que pueden ser fácilmente separadas y blanqueadas,
- ese alginato cálcico se convierte posteriormente a ácido algínico que mantiene la estructura fibrosa aún, permitiendo su separación y
- puede permitirse la presencia de restos de alginato de calcio en el producto final (alginato de sodio), puesto que es una manera de controlar la viscosidad de sus soluciones y sus propiedades gelificantes.

**3.3.10. Aplicaciones**

Los alginatos disponibles en el mercado se comercializan, en su mayoría, en forma de sales hidrosolubles, libres de celulosa, blanqueadas y purificadas, entre las que se incluyen las siguientes:

- E400 Ácido algínico,
- E401 Alginato de sodio,
- E402 Alginato de potasio,
- E403 Alginato de amonio,
- E404 Alginato de calcio y
- E405 Alginato de propilenglicol.

También se producen compuestos combinados, tales como:

- Alginato de amonio-calcio.
- Alginato de sodio-calcio.

Algunos de estos compuestos, principalmente el ácido algínico y sus sales de sodio, calcio y potasio, se ofrecen en tres calidades diferentes, determinadas por los procesos de purificación y blanqueado que sufren los productos durante su manufactura. Dichas calidades corresponden a:

- Calidad alimentaria: productos completamente libres de celulosa, de coloración blanca o ligeramente amarilla.
- Calidad farmacéutica: productos blancos, totalmente libres de celulosa.



**ADSORBENTES**

- Calidad técnica: productos usualmente libres de celulosa (puede contener cierta proporción); color variable desde blanco a amarillo o marrón. Estos son empleados principalmente por la industria textil, de pinturas, papeles calco, maderas aglomeradas, etc.

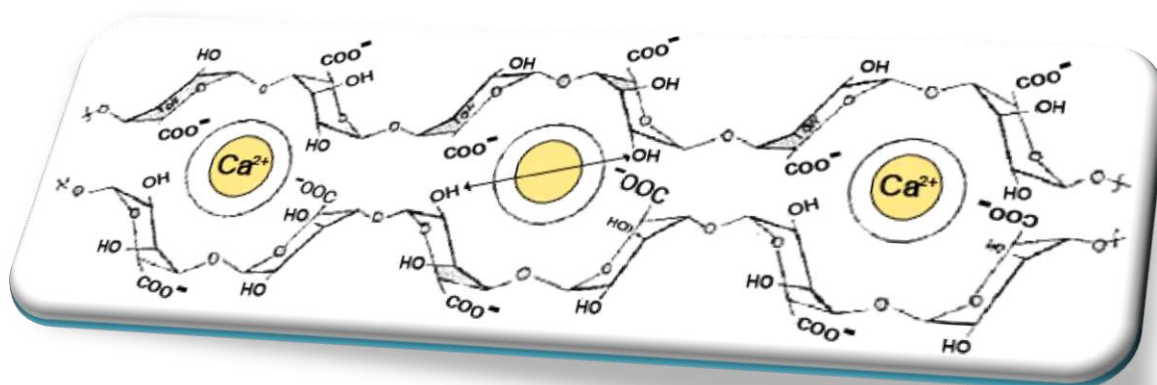
La importancia de los alginatos como insumo para las industrias alimenticias, farmacéuticas y química en general, está dada por su propiedad hidrocoloide; esto es, su capacidad de hidratarse en agua caliente o fría para formar soluciones viscosas, dispersiones o geles. Los alginatos son, de esta manera, únicos en cuanto a sus propiedades como espesantes, estabilizantes, gelificantes y formadoras de películas; resultando en un sinnúmero de aplicaciones, que se detallan en el cuadro número 3.3.10.1. [26, 28, 29]

<b>Aplicaciones alimenticias</b>	
Espesante, estabilizante o propiedades de suspensión en:	Jugos de fruta, salsas cremas, cerveza
Propiedades gelificantes en:	Alimento para animales, gelatinas Relleno de aceitunas
Propiedades de control en:	Fabricación de quesos, helados, Cubiertas de frutas en pastelería
<b>Aplicaciones farmacéuticas</b>	
Propiedades espesantes en:	Jarabes, emulsiones, lociones, cremas
Características de rápida hidratación en:	Desintegración de tabletas Control de irrigación de drogas
Propiedades gelificantes en:	Polvos de impresión dental
<b>Aplicaciones textiles</b>	
Propiedades espesantes en:	Gomas para impresión, baños de tinta
Propiedades de limpieza en:	Sistemas reactivos de tinta Sistemas de dispersión de tinta
<b>Otras aplicaciones industriales</b>	
Propiedades de formación de película	Industria de papeles calco Sellado de conservas
Interacción con silicatos en:	Electrodos de soldadura
Propiedades espesantes y estabilizantes en:	Barnices para cerámicas Pinturas cremosas

**3.3.10.1. Aplicaciones de los Alginatos**

### 3.3.11. Formación de las perlas de alginato de calcio.

Antes de explicar cómo interactúan el boro y el alginato se estudiará la estructura en que se encuentra el alginato, puesto que se trabaja en forma de perlas. Sólo los bloques G son los que reaccionan con el calcio para formar la estructura dimérica en forma de bucle:



Esta estructura se produce por reacción del  $\text{Ca}^{+2}$  con los grupos carboxilos del alginato, al ser el calcio un ión divalente, necesita dos cargas negativas, por lo que el calcio se une a los grupos carboxílicos mediante enlace iónico y es por eso que se unen las dos cadenas poliméricas. Por otro lado existen otras fuerzas electrostáticas que surgen entre los grupos hidroxilos de la misma molécula de alginato que ayudan a conseguir una buena estabilidad en la estructura. [5]

### 3.3.12. Interacción boro-alginato

Debido que el boro posee sólo tres electrones de valencia, consecuencia por lo que cuando forma enlaces de tres pares de electrones, deja un orbital p vacío en la capa de valencia, esto crea deficiencia de electrones en muchos de los compuestos que forma parte.

Este elemento no se encuentra libre en la naturaleza existiendo exclusivamente enlazado a oxígeno como boratos, ácido bórico, etc. Como se ha explicado en el procedimiento **DOC2-s01. Boro**, las principales fuentes de Boro están constituidas por depósitos de diferentes minerales tales como bórax, ulexita, colemita, kernita, etc., donde los centros de Boro en los anillos pueden tener número de coordinación tres, cuatro o combinaciones

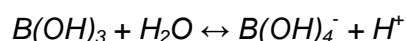
Cualquier copia impresa de este documento sin marca del punto de información al que pertenece, se

Considerará:

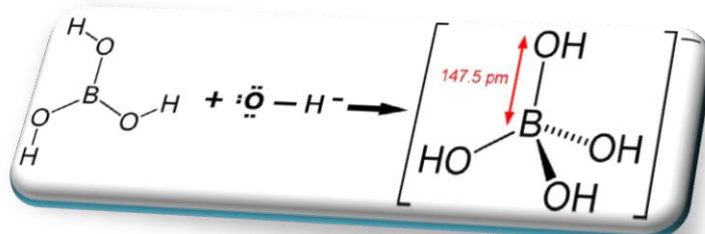
CÓPIA NO CONTROLADA

**ADSORBENTES**

de ambos. La formación de estos anillos puede ser más fácilmente entendida en términos de la disociación del ácido bórico en agua:



En este caso el ácido bórico es un ácido débil ( $K_a=5,9 \cdot 10^{-10}$ ), utilizando más bien la definición de Lewis que la de Bronsted-Lowry, que acepta un par de electrones del ión  $OH^-$  proveniente del agua con lo que el B pasa de hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$  en el producto final: [4]



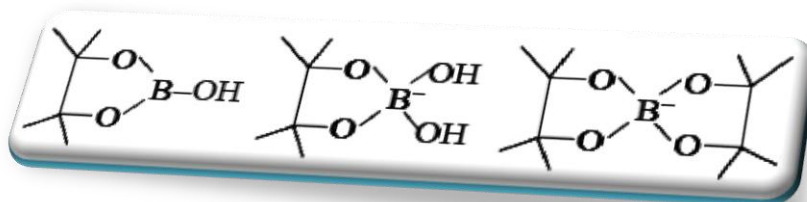
Una vez establecido el equilibrio anterior y el principio de Le Chatelier, en la reacción del boro con el alginato se encuentra el ácido bórico, cuando se trabaja a pH ácidos y los boratos a pH básicos. Siendo el ácido bórico un complejo menos estable que el borato puesto que este último es la base conjugada del mismo.

Para poder explicar la reacción del boro con el alginato es necesario explicar la definición de éster ya que es el compuesto que se forma.

Se entiende por éster la unión de un ácido carboxílico con un alcohol o fenol. La distribución electrónica sobre el grupo carbonilo del ácido presenta electrones compartidos del átomo de oxígeno adyacente. La reacción se produce de forma lineal (cis) de manera que se pueden formar diésteres si reaccionan con polialcoholes. [5]

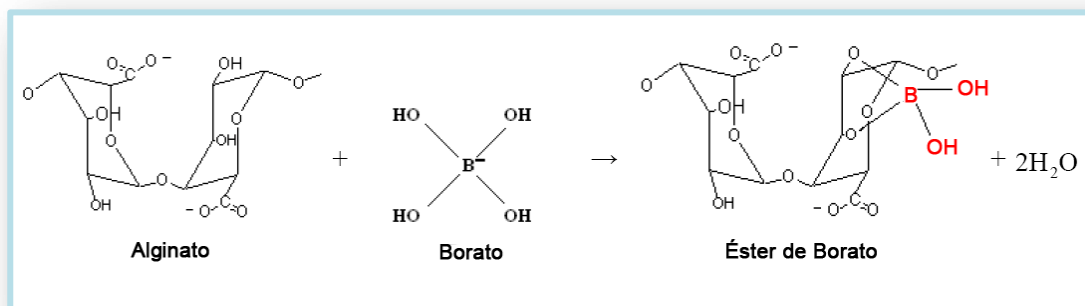
En el caso del alginato no es un alcohol propiamente dicho, pero sí que presenta los grupos hidroxilos que reaccionarán con el ácido bórico. El ácido bórico puede tener las siguientes estructuras:

## ADSORBENTES



Como se observa en las estructuras anteriores el ácido bórico puede dar lugar a la formación de ésteres y diésteres de boratos. En la reacción del boro con el alginato no se forman diésteres puesto que los grupos OH<sup>-</sup> del alginato están demasiado distantes para que reaccionen. Además como se ha visto anteriormente, la formación de ésteres y diésteres se da linealmente por lo que es imposible que se formen diésteres de borato con el alginato por su propia distribución de los grupos hidroxilos.[25]

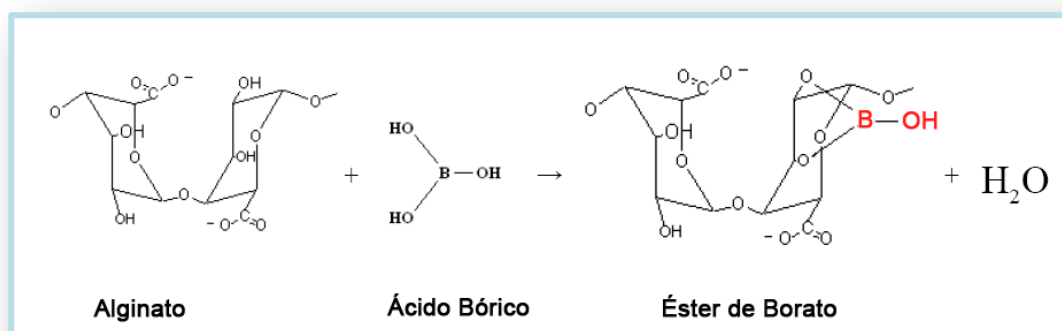
Cuando se trabaja a pH básicos la forma existente del boro son los boratos, de manera que si se tratase de un alcohol puro se tendrían que formar diésteres de boratos puesto que la reacción siempre se da linealmente, es decir en forma cis, pero el alginato al no ser un alcohol y debido a su estructura molecular no puede formar diésteres. [4]



### 3.3.12.1. Alginato Borato éster de borato

Por lo tanto a pH ácidos el alginato reacciona intermolecularmente con el ácido bórico dando lugar a ésteres de boratos tal y como se muestra en la siguiente figura:

## ADSORBENTES



### 3.3.12.2. Alginato ácido bórico éster de borato

## 3.4. Alúmina

### 3.4.1. Introducción

La alúmina es un material cerámico muy versátil, sus propiedades la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos.

Su dureza ha permitido darle forma a la industria del abrasivo, que es de las más antiguas, y rentables, ya que en el mundo, en un momento determinado, una empresa está utilizando un abrasivo para dar forma a piezas de manufactura.

### 3.4.2. Definición

Alúmina es el óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, impartiendo resistencia y aumentando su temperatura de maduración.

El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón, y de esmeril. Ciertas piedras preciosas, como el rubí, el zafiro, son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados; se pueden fabricar piedras artificiales por fusión en la llama oxhídrica. La alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se halla también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y de la laterita (esta consta principalmente de hidróxidos aluminico y férrico, sílice y menores proporciones de otros óxidos).



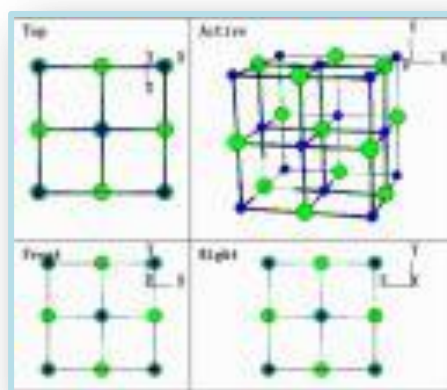
## ADSORBENTES

El óxido de aluminio fundido y vuelto a cristalizar es idéntico en sus propiedades químicas y físicas al corindón natural. Solo le superan en dureza al diamante y algunas sustancias sintéticas, concretamente el carborundo o carburo de silicio. Tanto el corindón natural impuro (esmeril), como el corindón artificial puro (alundo) se utilizan como abrasivos. A temperatura ordinaria, el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes.

### **3.4.3. Tipo de material y estructura cristalina**

Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño diminuto. Los tamaños mayores de los granos se forman de numerosos cristales, a diferencia de los grandes granos monocristalinos del carburo de silicio. Su peso específico de 3.95; aproximadamente, y la dureza de hasta 2000 Knoop (Dureza Knoop: Mide la dureza en valores de escala absolutas, y se valoran con la profundidad de señales grabadas sobre un mineral mediante un utensilio con una punta de diamante al que se le ejerce una fuerza estándar).

La estructura en forma de octaedro de alúmina, en el cual 6 grupos hidroxilos (OH-) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro, algunas veces el aluminio es sustituido por hierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una hoja o lamina conocida como hoja de alúmina u octaédrica.



#### **3.4.3.1. Cristales de alúmina y Estructura octaédrica de la alúmina.**





**ADSORBENTES**

### **3.4.4. Propiedades**

Las propiedades vienen descritas en los siguientes cuadros;

Propiedades Eléctricas	
Constante Dieléctrica	9,0-10,1
Resistencia Dieléctrica ( kV mm-1)	10-35
Resistividad de Volumen @25C (Ohmcm)	>1014
Propiedades Físicas	
Absorción de Agua - saturación (%)	0
Densidad ( g cm-3)	3,9
Porosidad Aparente (%)	0
Propiedades Mecánicas	
Dureza -Knoop ( kgf mm <sup>2</sup> )	2100
Dureza - Vickers ( kgf mm <sup>2</sup> )	1500-1650
Modulo de Tracción ( GPa )	300-400
Resistencia a la Cizalla ( MPa )	330
Resistencia a la Comprensión ( Mpa )	2200-2600
Resistencia a la Tracción ( MPa )	260-300
Propiedades Térmicas	
Calor Especifico @25C ( J K <sup>1</sup> kg <sup>1</sup> )	850-900
Temperatura Máxima de Utilización Continua (C)	1700
Dilatación Térmica, 20-1000C ( x 10 K <sup>1</sup> )	8,0
Conductividad Térmica @20C (W m <sup>1</sup> K <sup>1</sup> )	26-35
Punto de Recocido ( C )	2100

Materiales	Unidades	Valor
Material Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	3,80
Resistencia flexión	Kg/cm <sup>2</sup>	340
Resistencia	Kg/cm <sup>2</sup>	2200
	comprensión	
Modulo de Young	Kg/cm <sup>2</sup>	3.4x10-
Dureza HV10		1350
Coef. Expansión	10 C <sup>1</sup>	7,9
	térmica	
Conductividad	W/mK	24
	térmica	

#### **3.4.4.1 Cuadro de propiedades de la alúmina.**

### **3.4.5. Tipos de alúmina**

#### **3.4.5.1. Alúmina activada como adsorbente**

La alúmina activada es una forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos a temperatura superficie para expulsar la mayor parte del agua combinada. Es





## ADSORBENTES

necesario regular el calentamiento, pues si la temperatura es demasiado alta no se obtiene la extensión máxima de superficie. La sustancia comercial viene en granos gruesos, en terrones, bolas y tabletas de diversos tamaños.

Una de las aplicaciones más importantes que tienen estas sustancias es la desencadenación de gases y líquidos. La alúmina activada tiene la propiedad de secar el aire hasta dejarle muy poca humedad. La alúmina activada es un material con buenas propiedades de adsorción de fluoruros del agua y constituyen el material adsorbente más usado para este fin.

Las alúminas activadas se expanden en forma granular y de tabletas de tamaño apropiado para lechos catalizadores fijos. La magnitud de su superficie depende del método de preparación y del grado de activación. Las formas comerciales tienen entre 100 y 400 m<sup>2</sup> de área por gramo. La mayoría de los tipos contienen carbonato sódico como impureza, pero en algunas variedades solo llega al 0.1% o menos. Algunas alúminas activadas tienen resistencia excepcional al calor y conservan su área a 800°C.

Se emplean las alúminas activadas en reacciones de deshidratación, como la conversión de alcohol etílico en etileno, y en otras reacciones en que el agua es el reactante o el producto.

Esta clase de alúmina tiene actividad para muchas otras reacciones; por ejemplo: la descomposición pirogenada (cracking), isomerización, deshidrogenación, desfluoración y desulfuración. Son tan estrictos los requisitos de un catalizador eficaz, que rara vez se ajusta a ellos un solo compuesto, y muchos catalizadores comerciales son mezclas de 2 o más sustancias; la alúmina activada es una sustancia útil que entra en muchas de esas composiciones. Se suele emplear para conseguir gran área, más estabilidad, forma física más conveniente y bajo costo.

Los óxidos de molibdeno, cromo y vanadio que impregnan la alúmina activada son buenos catalizadores de la deshidrogenación, como en la conversión de butano en butadieno, así como la deshidrogenación ciclizante, fuente de tolueno y otros hidrocarburos aromáticos. Los metales de actividad catalítica, como el níquel, el

Hierro, cobalto y platino, se emplean con soporte de alúmina con el fin de elevar su potencia de hidrogenación y de síntesis.





**ADSORBENTES**

**3.4.5.2. Alfa Alúmina ( $\alpha$ , corindón)**

La  $\alpha$ -alúmina se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico, la cual se debe de ajustar a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica. A causa de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita, y que se puede refinar económicamente, esta es la principal sustancia comercial de la cual se obtiene esta alúmina. El proceso Bayer, generalmente se emplea para la refinación de la Bauxita. Se produce  $\alpha$ -Alúmina sin otras fases cristalinas, cuando se calienta varias horas cualquiera de las alúminas hidratadas puras o  $\alpha$ -Alúmina a 1250°C o más.

Esta variedad de alúmina tiene multitud de aplicaciones en la industria y se producen diversas calidades conforme la necesidad. Uno de los caracteres notables de la  $\alpha$ -Alúmina es su dureza, 9 de la escala de Mohs; por consiguiente, puede servir bien como abrasivo.

Entre otras aplicaciones de la  $\alpha$ -Alúmina se pueden mencionar su empleo para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, componente de vidrios de poca dilatación térmica y de vidriados para porcelana y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico, se usa como material refractario para aisladores eléctricos, en los que conviene que no haya carbonato.

**3.4.5.3. Alúmina tabular**

La alúmina tabular es una variedad porosa de poca área, que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. En vista de su gran estabilidad, se recomienda como portador de agentes activos en reacciones en que no es necesaria gran superficie. Las reacciones de oxidación son de esta índole; por ejemplo: se puede convertir naftaleno en anhídrido ftálico sobre alúmina o algún catalizador con soporte de alúmina. La alúmina tabular se obtiene en variedades con menos de 0.05% de carbonato sódico. La gran pureza y estabilidad de esta clase de alúmina la hace adecuada como material inerte para intercambio de calor o reserva de calor a reservas catalizadas. Bolas de alúmina tabular calentadas a alta temperatura por combustión superficial se usan en el cracking térmico de gases de hidrocarburos para la obtención de olefinas.





**ADSORBENTES**

La alúmina tabular se prepara calentando alúmina calcinada por el proceso Bayer, a temperatura no mucho menor del punto de fusión, y tiene la forma cristalina del corindón. Se obtiene en tamaños que varían desde terrones de unos 25mm hasta polvo pasado por el tamiz número 300. Por razón de su punto de fusión relativamente alto, de su poca contracción y su inercia química, esta alúmina es conveniente como materia refractaria para altas temperaturas.

Tiene muchas aplicaciones en la fabricación de ladrillos de alta calidad y formas para hornos de fusión de metales, tanques de vidrio, boquillas de quemadores y usos similares en rudas condiciones de servicio. La alúmina tabular es un material excelente para cuerpos de aisladores eléctricos para la industria del radio, para cuerpos de aisladores de bujías de encendido para aeroplanos y automóviles.

Se usan también como portador de catalizadores cuando es indispensable la estabilidad a altas temperaturas. Aunque se emplea alúmina refinada para cuerpos refractarios, se hacen ladrillos refractarios y otras formas de alúmina menos pura.

**3.4.5.4. Beta Alúmina ( $\beta$ )**

Hay referencias de una forma llamada ( $\beta$ )-Alúmina, pero Ridgway y sus colaboradores observaron que esta alúmina solo se forma en presencia de un álcali; por consiguiente, es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**3.4.5.5. Gama Alúmina ( $\gamma$ )**

Cuando se calienta a una temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, pierden su agua combinada, y a 900°C se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada ( $\gamma$ )-Alúmina. Calentando la alúmina a mas de 1000°C, se convierte en ( $\gamma$ )-Alúmina. En consecuencia la ( $\gamma$ )-Alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido. La formación de la ( $\gamma$ )-Alúmina en la descomposición de un hidrato es progresiva, y la imagen de difracción de los rayos X cambia en complejidad y precisión de líneas al aumentarse la temperatura de calentamiento.

De forma científica se mencionan las alúminas gamma, gamma' y algunas otras variedades de gamma o alúminas afines. La creciente perfección de la estructura cristalina de la ( $\gamma$ )-Alúmina por la acción del calor, tiene relación íntima con el crecimiento



## ADSORBENTES

de los cristalinos. En determinadas condiciones de formación, particularmente con tensión de más de 100V, el recubrimiento anódico formado sobre el aluminio, contiene (γ)-Alúmina, según indican las imágenes de refracción de rayos X.

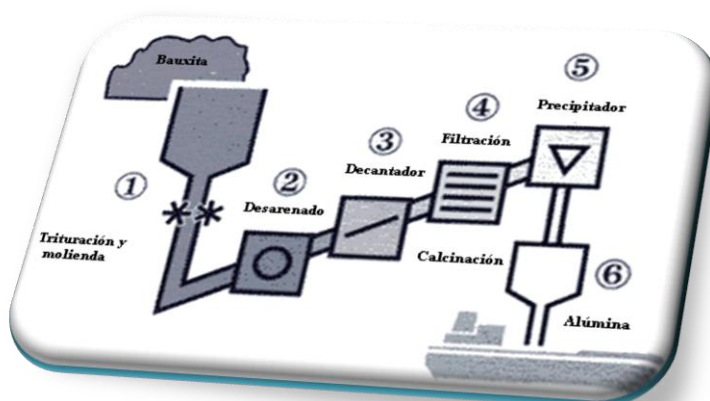
### 3.4.5.6. Alúminas hidratadas

Los precipitados que se forman cuando se tratan soluciones de sales de aluminio con iones hidroxilos contienen proporción variable de agua y se pueden representar con la formula  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ . Ello no obstante, hay varias alúminas hidratadas que dan imágenes de rayos x bien definidas; son los monohidratos alfa y beta y los trihidratos alfa y beta, según la terminología introducida por Edwards.

Esta sustancia se conoce también con el nombre de hidróxidos de aluminio. En este caso se suele asignar al trihidrato, la formula  $Al(OH)_3$ . En la industria, se dan al trihidrato de alúmina las denominaciones “Hidrato de Aluminio” y “Trihidrato de Aluminio” que no son correctas.

### 3.4.6. Método de obtención

Se realiza con la explotación del yacimiento a cielo abierto, sin voladuras. El mineral se obtiene directamente de los diferentes bloques del yacimiento con el fin de obtener una calidad adecuada del mineral, con palas que arrancan y cargan la bauxita en camiones de alto tonelaje que la transportaran hasta la estación de trituración. En el sistema de trituración, la bauxita es trasladada hasta un molino, que reducirá el material a un tamaño de grano inferior a los 100mm para su fácil manejo y traslado.





**ADSORBENTES**

**3.4.6.1. Predesilicación**

Consta de 4 tanques calentadores de  $1.7\text{m}^3$  y bombas destinados a controlar los niveles de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), en el licor de proceso y la alúmina. El proceso consiste en elevar la temperatura de  $650\text{m}^3/\text{h}$  de pulpa de bauxita a la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , manteniéndola durante 8 horas, al tiempo que se agita el material.

**3.4.6.2. Trituración y molienda**

Tiene como función reducir el mineral de bauxita a un tamaño de partículas apropiado para extracción de alúmina.

**3.4.6.3. Desarenado**

Separa los desechos insolubles de tamaño comprendidos entre 0,1 y 0,5 mm, los cuales se producen en la etapa de disolución de la alúmina en el licor cáustico.

**3.4.6.4. Separación y lavado de lodo**

Esta área tiene como función la separación de la mayor parte de los desechos indisolubles, comúnmente llamados lodos rojos, producto de la disolución de alúmina en el licor cáustico y la recuperación de la mayor cantidad de soda cáustica asociada a estos desechos, empleando para ello una operación de lavado con agua en contracorriente.

**3.4.6.5. Caustificación de carbonatos**

Controla los niveles de contaminación del licor de proceso a través del carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Capacidad:  $600\text{m}^3$  de licor/hora, para la conversión de 4 toneladas de carbonato de sodio a carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) por hora, el cual se elimina el proceso.

**3.4.6.6. Apagado de cal**

Tiene la función de apagar la cal viva y producir una lechada de hidróxido de calcio que se utiliza en la separación y lavado del lodo, en la caustificación de carbonatos y la filtración de seguridad.

**3.4.6.7. Filtración de seguridad**

Separa las trazas el lodo rojo en el licor madre saturado en alúmina.





**ADSORBENTES**

**3.4.6.8. Enfriamiento por expansión**

Opera la reducción de la temperatura del licor madre al valor requerido para el proceso de precipitación de alúmina.

**3.4.6.9. Precipitación**

En esta área la alúmina es disuelta en el licor madre y en estado de sobresaturación es inducida a cristalizar en forma de trihidróxido de aluminio sobre una semilla del mismo compuesto.

**3.4.6.10. Clasificación de hidrato**

Se clasifica por tamaño de partículas del trihidróxido de aluminio, conocido como hidrato, producto que se utiliza para calcinar semilla fina y semilla gruesa.

**3.4.6.11. Filtración y calcinación de producto**

En estas áreas se convierte el trihidróxido de aluminio en alúmina grado metalúrgico, con máxima reducción de sodio soluble asociado al hidrato.

**3.4.6.12. Filtración de semilla fina**

Se Filtra y se lava con agua caliente la semilla fina a ser reciclada en el área de precipitación, a fin de eliminar el oxalato de sodio y otras impurezas precipitadas en ella y así garantizar el control de granulometría del hidrato.

**3.4.6.13. Filtración de semilla gruesa**

Se filtra la semilla gruesa con el fin de reducir al máximo el reciclaje de licor agotado, con poca capacidad para precipitar el hidrato.

**3.4.7. Usos y aplicaciones de la alúmina**

**3.4.7.1. Alúmina como catalizador y portador de catalizadores**

La alúmina tiene usos importantes como catalizador y portador de catalizadores, y para este fin se emplean diversos tipos, según las características que se deseen.





## ADSORBENTES

La alúmina empleada como portador de catalizadores se puede modificar notablemente la función del catalizador, aunque por si misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada. Es necesario escoger el tipo adecuado de alúmina para determinada aplicación. Además es preciso determinar la cantidad de agente activo que ha de sostener la alúmina, considerando debidamente la actividad, estabilidad y el costo de la composición.

### **3.4.7.2. Alúmina como abrasivo y refractarios**

La alúmina calcinada ordinaria que se obtiene del proceso de Bayer tiene muchos usos como abrasivos. Sus propiedades se pueden modificar variando la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula. Ciertas calidades se emplean en el acabado de metales, particularmente de superficies duras de acero inoxidable y chapado de cromo.

### **3.4.7.3. Óxido de Aluminio Marrón (A)**

Grano abrasivo robusto y poco friable. Es utilizado en operaciones de corte, desbaste y rectificación en aceros de bajo carbono, cuchillos, palancas, zapapicos, tijeras, etc. También es indicado para materiales no ferrosos como madera dura y aluminio.



#### **3.4.7.3.1. Óxido de Aluminio Marrón (A)**

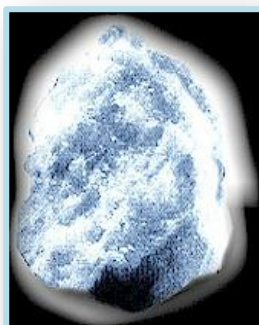
### **3.4.7.4. Óxido de Aluminio Blanco (38A)**

Operaciones de precisión (terminado) y afilado de herramientas de acero rápido. Es indicado para trabajar en materiales no ferrosos como madera y cuero.





**ADSORBENTES**



**3.4.7.4.1. Óxido de Aluminio Blanco (38A)**

**3.4.8.5. Esmeril**

El Esmeril sintético es un óxido de aluminio con un bajo contenido de óxido férrico, dando como resultado un mineral de alta durabilidad y resistencia en comparación del Esmeril tradicional. Se utiliza básicamente para pulidos manuales de materiales ferrosos y no ferrosos.

- Óxido de Aluminio 19<sup>a</sup>
- Óxido de Aluminio 25DR
- Óxido de Aluminio 55<sup>a</sup>
- Óxidos de Aluminio
- Cerámicos Óxido de Aluminio Cerámico
- Almohadillas de mano
- Rodillos de fibra
- Ruedas de acabado de fibra
- Discos para acondicionamiento de superficies
- Ruedas de aletas
- Ruedas comprimidos
- Discos de aletas abrasivas
- Discos de fibra de resina
- Cintas
- Prótesis dentales
- Refractarios.





ADSORBENTES

Este proyecto está sujeto al procedimiento DOC2-s03 Revisión y Mejora.

#### 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede.

#### 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- <http://www.revistadelaofil.org/Articulo.asp?Id=11>.
- Flinn/Trojan Ed. McGraw Hill. *Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones*, 3ª Ed.
- Thornton P.A., Ed. Prentice Hall. *Ciencia de Materiales Para Ingeniería*, 1ª Ed
- *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 3ª Edición, William F. Smith, Ed. McGraw Hill.
- [25] Griffin Rodger, *Química orgánica moderna*. Barcelona: Editorial Reverté, 1981. ISBN 84-291-7210-6
- [24] <http://www.kimica.jp/spanish/pag08.htm>
- [26] Seira Ibáñez, Juana. *Adsorción de boro mediante perlas de alginato*. PFC, UPC, Departamento de Ingeniería química, 2008 [Biblioteca EPSEVG].
- [29] Thomas S., *Alginate dressings in surgery and wound management – part 1*, Journal Of Wound Care, 2000.
- [28] ICHIOKA, S. *An experimental comparison of hydrocolloid and alginate dressings, and the effect of calcium ions on the behaviour of alginate gel*. 1998
- [27] Ramón Pallás Areny. *Sensores y Acondicionadores de Señal*. Ed Marcombo. 4 edición
- DOC2-s03 Revisión y Mejora.
- [23] Ruiz M; Sastre A.M.; Zikan M.C.; Guibal E, *Palladium sorption on glutaraldehyde crosslinked chitosan in dynamic systems*. Journal of Applied Polymer Science, núm. 81, 2001, 65-97.
- [11] Dabrowski, K., *Ascorbic Acid in Aquatic Organisms: Status and Perspectives*. Boca Raton, FL: CRC Press. 2001
- [4] Malavé Acuña y Carrero Molina. *Desempeño funcional del boro en las plantas*. Revista UDO Agrícola, 2007, vol. 1, núm. 7, p. 14-24.
- [5] Malavé Acuña. *Los suelos como fuente de boro para las plantas*. Revista UDO Agrícola, 2005, vol 1, núm. 5, p. 10-26.





**IDENTIFICAR Y EVALUAR ASPECTOS AMBIENTALES**

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

## 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

Este procedimiento tiene como a propósito establecer los criterios para identificar los aspectos ambientales del proyecto y también la manera como evaluar su significación.

## 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este procedimiento aplica a toda las actividades del proyecto y establece responsabilidades en ciertos puestos de trabajo que se encuentran definidas en este mismo procedimiento.

## 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO

### 3.1. Periodicidad

La identificación de los aspectos ambientales se realizará anualmente para cada proyecto, o cada vez que, haya cambios significativos en el proyecto o en la legislación vigente y que puedan justificar una nueva identificación y/o evaluación.

### 3.2. Identificación de los aspectos ambientales

Los aspectos ambientales vigentes el año pasado, por lo tanto la normativa aplicable es la descrita apartados del procedimiento.

#### 3.2.1. Legislación

En este apartado se realiza un análisis de la situación actual del boro en la Legislación de la Comunidad Económica Europea, en las disposiciones de ámbito estatal de España y por ultimo en la Comunidad Autonómica de Catalunya.





**IDENTIFICAR Y EVALUAR ASPECTOS AMBIENTALES**

Se puede decir que en la actualidad la Normativa y la Legislación Españolas convergen hacia los mismos objetivos que la Legislación Europea, cada vez más rigurosa sobre la calidad de las aguas. Además, en 1991 se crea la Secretaría de Estado para las Políticas del Agua y del Medio Ambiente y dentro de ella la Dirección General de Calidad de las Aguas, constituyéndose un órgano específico que asuma las competencias sobre vertidos y control de calidad de las aguas españolas. También, en 1994 se crea el Consejo Asesor de Medio Ambiente, en sintonía con esta preocupación por el medio ambiente y cuyo fin es la elaboración y seguimiento de una política medioambiental orientada al desarrollo sostenible; es decir contribuye al desarrollo de la estrategia nacional del medio ambiente, cuyo diseño corresponde a la Secretaría de Estado de Medio Ambiente.

### **3.2.2. Legislación Europea**

La Unión Europea tiene un importante papel legislativo con diversas Directivas aplicables a nuestro caso concreto. Hasta la fecha, posee normativa relativa ha:

La calidad de ciertos tipos de aguas, concretamente a la calidad de aguas potables, calidad del agua para consumo humano y calidad del agua para otros usos como baño, uso piscícola y cría de moluscos. La protección de las aguas frente a ciertas sustancias nocivas procedentes de instalaciones industriales.

Sin embargo, el principal papel de la Comunidad Económica es de armonización y deja libertad a los Estados miembros para establecer un sistema de control de contaminantes bien mediante el establecimiento de niveles de emisión de efluentes, bien mediante el establecimiento de objetivos de calidad del medio en el que se vierten los efluentes.

En el organigrama adjunto, se recogen las sucesivas Directivas Europeas así como sus transposiciones a la Legislación Española.

En cuanto a los estándares de calidad de aguas tanto potables como destinadas al consumo humano, las distintas directivas coinciden en establecer un valor guía de 1000 ug/l de boro, no haciendo mención a un valor de concentración máxima admisible. Este valor parece, en principio, suficientemente restrictivo en base a los datos toxico lógicos del boro, referente a la dosis diaria admisible, existe un margen de entre 17,6 a 14,7 mg/diarios de boro que un adulto puede ingerir sin contar la dieta alimenticia y por lo tanto





**IDENTIFICAR Y EVALUAR ASPECTOS AMBIENTALES**

aportados casi en exclusividad por el consumo de agua potable. Sobre la base de un consumo medio diario de 2 litros de agua por un adulto, se pueden aceptar incluso valores de 7 mg/L de boro en las aguas potables, valor muy por encima del marcado por la Unión Europea.

Respecto a los vertidos, La Directiva 98/15 CE, que modifica la D. 91/271/CEE, indica que las aguas residuales industriales que entren en los sistemas colectores y en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas serán objeto del tratamiento previo que sea necesario. Esta Directiva no hace ninguna mención especial al boro pero tampoco hace referencia al resto de los contaminantes.

Por otro lado la Directiva 76/464/CEE, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad, en su único Anexo considera al boro y sus compuestos dentro de la Lista II de categorías de sustancias perjudiciales. Tampoco establece valores de emisión, indicando solamente, al igual que en el resto de los contaminantes, que cada Estado miembro adoptará las medidas apropiadas para reducir la contaminación de las aguas ocasionada por las sustancias de la Lista II, anteriormente citada. En definitiva, la Legislación Comunitaria no aporta valores concretos.

### **3.2.3. Legislación del Estado Español**

El documento que recoge la Normativa vigente respecto a vertidos del Estado Español es la denominada "Ley de Aguas" o Ley 46/2003, 13 de diciembre, que modifica a su vez la Ley 29/1985 de 2 de agosto, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio. Esta ley viene cumplimentada y desarrollada por el Real Decreto 606/2009, de 23 mayo, que modifica R.D 849/1986 de 11 de abril denominado "Reglamento del Dominio Público Hidráulico".

Esta Ley, en su capítulo II regula la protección de las aguas continentales. Se introduce el concepto de vertido como "... la evacuación de aguas residuales o productos susceptibles de contaminar los ríos, que se realicen directamente o indirectamente en los cauces, cualesquiera que sea la naturaleza de éstos, así como los que se lleven a cabo en el subsuelo o sobre el terreno, balsas o excavaciones, mediante evacuación, inyección o depósito".





**IDENTIFICAR Y EVALUAR ASPECTOS AMBIENTALES**

Toda actividad susceptible de producir tales vertidos necesita autorización administrativa, concedida por el organismo de cuenca correspondiente. En el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, destacan diversas disposiciones en relación con la reglamentación de vertidos, tales como el procedimiento para obtener la autorización de vertido, relación de sustancias contaminantes y necesidad de autorización previa de vertido. Se concreta el modo de determinar la carga contaminante de un vertido mediante la siguiente fórmula:

$$C = K \cdot x \cdot V$$

Donde,

- C es la carga contaminante del vertido expresada en unidades de contaminación,
- K es un coeficiente que depende de la naturaleza del vertido (actividad industrial desarrollada) y del grado de tratamiento previo (Anexo IV) y
- V es el volumen anual de vertido expresado en m<sup>3</sup>/ año. El importe del canon de control de vertidos será el producto del volumen de vertido autorizado por el precio unitario de control de vertido. El importe económico del cartón de vertido se calculará multiplicando el precio básico por metro cúbico por un coeficiente de mayoración o minoración, que se establecerá reglamentariamente en función de la naturaleza, características y grado de contaminación del vertido, así como por la mayor calidad ambiental del medio físico en que se vierte.

El precio básico por metro cúbico se fija en 0,01202 euros (2 pesetas) para el agua residual urbana y en 0,03005 euros (5 pesetas) para el agua residual industrial. Estos precios básicos podrán revisarse periódicamente en las Leyes de Presupuestos Generales del Estado. De no cumplirse los valores límites el coeficiente se multiplicar por 3.

En las aguas residuales industriales, en particular, la necesaria autorización de vertido deberá expresar las concentraciones máximas admitidas de las sustancias que se indican en las relaciones I y II del Anexo III del RDPH.

Y es en esta relación donde vemos referida al Boro en la Lista II (denominada Lista gris). A su vez, en el Anexo IV del RDPH se recogen los parámetros característicos que se deben considerar, como mínimo, en la estima del tratamiento del vertido. Los valores límites para el boro, referido a elemento disuelto como ion, son los siguientes:





**IDENTIFICAR Y EVALUAR ASPECTOS AMBIENTALES**

Parámetro	Valor límite		
Unidad	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Boro (mg/L)	10	5	2

**3.2.3.1. Referencias según la normativa vigente de los límites del Boro**

Estas tablas hacen referencia a los valores límite de los distintos parámetros de vertido en función del tratamiento realizado. Se establecen tres niveles a los que se asocian cánones diferentes. Como se observa, en ningún caso los valores aplicables al boro podrán superar el valor de 10 mg/L que corresponde a los niveles más permisivos y que por lo tanto, será el valor que contemplará el canon de vertido mayor.

Y por último, en cuanto a los estándares de calidad para aguas potables, vienen regulados por el Real Decreto 1138/1990 de 14 de septiembre que corresponde a la Reglamentación Técnico Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de aguas potables de consumo público. Este Decreto clasifica al boro dentro del epígrafe "sustancias no deseables" contempladas en el Anexo C, estableciendo un nivel guía de 1000 ug/l de boro, coincidente con los valores que marca la Normativa Comunitaria correspondiente y por lo tanto son aplicables los comentarios realizados en la anterior sección respecto a este valor.

**3.2.4. Catalunya**

El Real decreto 140/2003, de 7 de febrero, para el cual se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, menciona que la autoridad sanitaria tiene que poner a disposición de los gestores el programa de vigilancia sanitaria del agua de consumo humano para su territorio. Asimismo, en el artículo 18.5 del mismo RD, la norma nos indica que el gestor del abastecimiento tiene que elaborar un protocolo de autocontrol y gestión del abastecimiento, que tiene que estar en concordancia con el Programa de vigilancia sanitaria del agua de consumo humano.

Se considerará que el agua es apta para el consumo cuando esté desinfectada y no tenga ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia en una concentración que pueda suponer un peligro para la salud humana.

La regulación de la reutilización de las aguas se incluye en el artículo 47 del Plan hidrológico de las cuencas internas de Cataluña y en las determinaciones del Plan de saneamiento de Cataluña, incorporadas en el PHCIC, relativas a la necesidad de







**IDENTIFICAR Y EVALUAR ASPECTOS AMBIENTALES**

fomentar las actuaciones destinadas a la recuperación y posterior reutilización de las aguas depuradas.

En este contexto normativo, en mayo del 2003 el Área de Planificación van a redactar el documento Criterios de calidad del agua regenerada según diferentes usos, que recogía las aportaciones de diferentes Áreas de la Agencia, así como la participación de profesionales del mundo de la regeneración de aguas, y las observaciones del Departamento de Sanidad y Seguridad Social.

Estos criterios han sido de aplicación en los trámites de concesión de reutilización de aguas regeneradas y en las actuaciones de reutilización. Fruto de esta aplicación práctica, ha surgido la necesidad de su actualización, que recoge esta nueva versión y que cuenta igualmente con el visto bueno del Departamento de Salud. Se clasifican cinco tipos de agua según la calidad. Cada categoría o tipo de agua se define por unos parámetros de calidad básicos, aun fijando diferentes requerimientos de calidad y condicionantes para cada uso dentro de la misma categoría de agua. Al mismo tiempo, se indican unos tratamientos orientativos.



Con respecto al Boro, se hace referencia en Anexo y RD 927/1988 Calidad de las Aguas destinadas a la producción de agua potable, se puede ver como hace mención al Boro, siendo un valor de referencia de 1 mg/L.

Y Resolución MAH/285/2007, de 7 de febrero, por la que se da publicidad al Acuerdo del Consejo de Administración de la Agencia Catalana del Agua de 1 de abril de 2004, de fijación de criterios en relación con la vigilancia y el control de la calidad de las aguas marinas litorales y los parámetros y límites de los vertidos de tierra a mar, también hace referencia al Boro por lo que hace vertidos al mar, así pues en el anexo de esta Resolución en el apartado h) dice: "La tabla no recoge determinados parámetros que sí son objeto de regulación en los vertidos a aguas continentales como son el boro, el flúor, el potasio o el bromo, puesto que su concentración natural en las aguas marinas ya es bastante elevada. "

Por último El Reglamento de los Servicios Públicos de Saneamiento, de la Agencia Catalana del Agua, aprobado el 13 de junio de 2003 y publicado en el Diario Oficial de la Generalitat de Cataluña nº 3894, de 29 de junio de 2003, así como fija la Directiva 91/271/CEE, establece en el anexo 2, bloque 2 que el Boro no podrá superar los 3 mg/L.








  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>		Punto de información:	
<b>CODI: DOC2-s06</b>	Revisión: <b>00</b>	<b><u>GESDOC</u></b>	Página 137 de 207
<b>IDENTIFICAR Y EVALUAR ASPECTOS AMBIENTALES</b>			

Este proyecto está sujeto al procedimiento DOC2-s03 Revisión y Mejora.

#### 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede.

#### 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

-  **Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.**
-  **Ministerio de medioambiente medio rural y marino <http://www.mma.es>.**
-  **DOC2-s03 Revisión y Mejora.**



**GESTIONAR RESIDUOS**

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

### 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

Este procedimiento tiene como propósito definir las medidas para garantizar la correcta gestión de los residuos generados en los ensayos experimentales.

### 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este procedimiento aplica los apartados del proyecto y establece responsabilidades en ciertos puestos de trabajo que se encuentran definidas en este mismo procedimiento.

### 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO

El responsable del laboratorio para la gestión de residuos es la persona designada para actuar como interlocutor con los entes municipales y/o comarcales, así como con la Agencia Catalana de Residuos en caso de que sea necesario. Es también el encargado tramitar la información que se exige UPC, como en todas las normativas aplicables a residuos generados en laboratorio. Aun cuando al registro de productores de residuos industriales, las actividades de la organización no tienen que estar inscritas en CCAE (Clasificación Catalana de Actividades Económicas), en este proyecto se quiere dar cumplimiento a los requisitos establecidos para los residuos, tanto los clasificados como no industriales que prevé el Decreto 93/99, como por los residuos que considera potencialmente contaminadores del entorno y el medio que le rodea, así como por la salud y la seguridad de lo proyectistas durante el transcurso del proyecto. Este proyecto se compromete a mantener, y en el caso de que sea posible mejorar, los requisitos establecidos por las ordenanzas municipales reguladoras de la gestión de los residuos, el cumplimiento de la Ley 15/2003 de residuos comerciales asimilables a municipales, así como de la aplicación de la reducción y valorización de los residuos.





### **3.1. Periodicidad**

La recogida de residuos de la UPC se realizará semestralmente a través de la empresa exterior ECOCAT, que es una empresa líder en la gestión de residuos industriales y en la prestación de servicios medioambientales, que ofrece a sus clientes soluciones globales. ECOCAT mantiene su sistema de seguridad, calidad y medioambiente de manera continua con el objetivo de asegurar a los clientes un adecuado servicio adaptado a sus necesidades a la vez que éste se realiza dentro de un marco de respeto hacia las personas y el medioambiente.

### **3.2. Clasificación de los residuos químicos**

La clasificación de los residuos químicos se rige por dos criterios fundamentales:

- Compatibilidad química de productos. Este criterio es básico para evitar riesgos posteriores en las operacionales de reagrupamiento de residuos. Se debe conocer bien las características físico-químicas y la reactividad de los productos que se utilizan.
- Tratamiento final de residuo. Con la finalidad de optimizar la gestión y los costes asociados, no se han de agrupar residuos que tengan un tratamiento final diferente aunque sean químicamente compatibles.

En función de la composición y tipología de los residuos peligrosos generados en laboratorio se establecen unos grupos de clasificación con tal de garantizar la seguridad y evitar reacciones de incompatibilidad entre los diferentes residuos.

EL etiquetado y almacenamiento de los residuos se hará de acuerdo con los grupos de clasificación establecidos según:

#### Disolventes halogenados clorados:

- Líquidos orgánicos con más de 1% de halógenos.

#### Disolventes no halogenados clorados:

- Líquidos orgánicos con más de 1% de halógenos.



**GESTIONAR RESIDUOS**

Soluciones acuosas:

- Inorgánica
  - Soluciones acuosas básica (Diluida y concentrada)
  - Soluciones acuosas acida diluida.
  - Soluciones acuosas de metales pesados.
  - Soluciones acuosas de cromo (VI).
  - Soluciones acuosas de revelado, cloruros, sulfatos, etc...
- Orgánica
  - Soluciones acuosas de colorantes
  - Soluciones acuosas de formol, fenol, glutaraldehid, etc...
  - Mezclas agua/disolvente

Ácidos concentrados

- Ácidos orgánicos y soluciones acuosas con concentraciones > 10%.

Aceites

- Aceites minerales de baños, calefactores y de mantenimiento.

Sólidos

- Soluciones orgánicas y pastosos no halogenados
- Soluciones orgánicas y pastosos halogenados
- Soluciones inorgánicas no especialmente tóxicas ni reactivas
- Envases contaminantes
- Cristales contaminantes, rotos y no rotos.
- Otros

Especiales

- Productos con elevada peligrosidad y que no se incluyen en los puntos anteriores.  
Incluye también los reactivos caducados
- Ex carburantes, peróxidos, PCB's, amianto, compuestos pirofóricos, hidruros, metales alcalinos, tetraóxido de osmio, mezclas crómicas, cianuros concentrados, etc





### 3.3 Etiquetado de residuos

Las etiquetas de identificación de los residuos químicos generados a la UPC reúnen los requisitos establecidos por la legislación de residuos a nivel de etiquetado de producto y a nivel de transporte de mercancías peligrosas por carretera. La información que deben traer las etiquetas debe ser suficiente y necesaria para informar del riesgo asociado al mismo, tanto al productor, transportista como el gestor final del mismo.

Las etiquetas han sido personalizadas para la UPC. Existe un modelo de etiqueta genérica para cada grupo de residuos, que incluye los pictogramas y frases de riesgo y seguridad asociadas.



Es obligatorio completar todos los campos referidos a la identificación del productor del residuo (laboratorio, departamento, Escuela y campus, teléfono) y a la fecha de inicio de envasado (fecha en qué se ha empezado a llenar el envase por primera vez). Aquellos residuos que no estén correctamente etiquetados no serán aceptados por parte de la empresa exterior y que se ocupa de gestionar los residuos.

Se recomienda completar siempre que sea posible el apartado de información adicional que contiene cada etiqueta para detallar la información de la composición de residuo; por ejemplo, en el espacio en blanco del modelo de etiqueta disolventes no halogenados podría indicarse "toluè".

Para mejorar distinción de las etiquetas, cada grupo de clasificación dispone de un color distintivo. En el cuadro siguiente se indica la relación de grupos y clasificación, de los diferentes subgrupos y de los colores de las etiquetas asociados.

GRUP I: DENOMINACIÓ DEL RSIDU	COLOR ETIQUETA
Grup II: DISSOLVENT NO HALOGENAT	VERD CLAR
Grup III: SOLUCIONS AQUOSES ÀCIDES	VERMELLA
Grup III: SOLUCIONS AQUOSES BÀSIQUES	BLAVA
Grup III: SOLUCIONS AQUOSES RESIDUALS (neutres)	GROC CLAR
Grup IV: ÀCIDS CONCENTRATS	VERMELLA
Grup V: OLIS I MATERIAL CONTAMINANT AMB OLIS	MARRO
Grup VI: SÒLIDS I PASTOSOS ORGÀNICS NO HALOGENATS	VERD FORT
Grup VI: SÒLIDS I PASTOSOS ORGÀNICS HALOGENATS	TARONJA FORT
Grup VI: SÒLIDS INORGÀNICS (no especialment reactiu ni tòxic)	GROC FORT
Grup VI: ENVASOS CONAMINANTS	ROSA FORT
Grup VI: ABSORBENTS CONTAMINANTS	ROSA CLAR
Grup VII: ETIQUETES GENÈRIQUES – per a productes especialment perillosos i aquells que no s'englobin dintre dels altres grups (1)	BLANCA
Grup VII: REALCTIUS DE LABORATORI, en el seu envàs original (2)	GRIS



  <b>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</b>		Punto de información:	
CODI: DOC2-s07	Revisión: 00	<a href="#">GESDOC</a>	Página 142 de 207
<b>GESTIONAR RESIDUOS</b>			

Grup VII: COMBURENTS

VERD TURQUESA

### 3.3.1. Cuadro de etiquetaje según la clasificación de residuos.

### 3.4. Gestión de residuos del proyecto

Esta etiquetaje de los residuos generados en el proyecto, también aparecen todos los aspectos comentados en este procedimiento:



Este proyecto está sujeto al procedimiento DOC2-s03 Revisión y Mejora.

## 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede

## 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- **UNE EN ISO 9001:2000,**
- **UNE EN ISO 14004:2004.**
- **Dossier de Gestión integrada de calidad medioambiente y seguridad laboral. Rovira i Virgili, 2007.**
- **Todo el sistema de documentación del proyecto.**
- **DOC2-s03 Revisión y Mejora.**



**MÉTODOS ANALÍTICOS**

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

## 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es describir las condiciones en las que se ha realizado este proyecto, y poder describir el estudio de la eliminación del boro a partir de diferentes métodos analíticos utilizados en este proyecto.

## 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este procedimiento incluye toda la documentación implicada en el proceso de información y consulta de la teoría relacionada con el método de la azomethine H, la fabricación de perlas de alginato, el estudio de la dosis mínima necesaria, la influencia del pH, el estudio del equilibrio de adsorción (isotermas de adsorción), el estudio de las cinéticas de adsorción, la desorción y el estudio dinámico (Columnas), descripción escrita de estas y más concreto, a los lugares en el ámbito de trabajo con responsabilidades que incluyen participar en la elaboración, revisión y aprobación de este documento.

## 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO

### 3.1. Introducción

En primer lugar, observando las vías de futuro conclusiones y resultados del proyecto realizado "Adsorción del boro por medio de perlas de alginato" y antecesor a éste, se estudiará la adsorción del boro utilizando para el análisis de resultados, el método del azomethine mediante el espectrofotómetro de absorción molecular. El estudio se realizará con los siguientes adsorbentes, alúmina, perlas de alginato 2% húmedas y secas y por último perlas de alginato/alúmina 2% húmedas y secas, **DOC2-s05**  
**Adsorbentes.**







## MÉTODOS ANALÍTICOS

Para el estudio y determinación de la acción del adsorbente para la adsorción de Boro, es necesario proceder a realizar diferentes ensayos para determinar los parámetros y métodos para la utilización de éstos. En nuestro caso, se realizarán estudios según el alcance de este procedimiento para poder llegar a efectuar unas conclusiones de la efectividad de los métodos utilizados en el apartado de conclusiones. En los siguientes apartados se definen los procedimientos metodológicos seguidos en los ensayos de este proyecto.

Todo ello comporta una serie conocimientos sobre el trabajo en laboratorio, por ello y para ello, todo trabajo hecho en el laboratorio, se hará respetando las normativas de conducta y trabajo mediante el IMP3-s01/001 Seguridad PANREAC, el cual se puede acceder solo desde el [GESDOC](#), y al considerarse archivo de no libre distribución, se necesitará la utilización de nombre y contraseña, cualquier copia sin permiso del responsable de este proyecto se considerará copia no controlada.

### 3.1.1. Recursos UPC

En este apartado se listan los recursos proporcionados por la UPC, siempre sujetos a la revisión y mejora de éstas.

### 3.1.2. Material de laboratorio utilizado a lo largo del proyecto

Así mismo para el correcto funcionamiento de los experimentos realizados se contaba con el soporte de material de laboratorio tales como:

- Botes de plástico (250 ml)
- Cuentagotas
- Pipetas y micro pipetas (5 ml, 1000 µl, 100 µl)
- Tubos de ensayo
- Vasos de precipitados (100, 250, 500, 1000, 2000, 4000 ml)
- Matraces aforados (25, 500, 1000 ml)
- Colador
- Vidrios de reloj
- Espátula
- Parafilm
- Imán / varilla imantada





### MÉTODOS ANALÍTICOS

- Escalímetro
- Pie de Rey (digital/150 mm) MILUTOYO

#### **3.1.3. Reactivos utilizados a lo largo del proyecto**

Para la realización de los diferentes experimentos, se han utilizado los siguientes reactivos:

- Ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) MERCK
- Ácido clorhídrico (HCl) 37% CARLO ERBA
- Agua destilada y bidestilada
- Alginato de sodio PB Panreac
- Óxido de aluminio básico Panreac
- Ácido nítrico ( $HNO_3$ ) 60% Probus
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 96% QP Panreac
- Cloruro de calcio ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) Scharlau
- Cloruro de potasio (KCl) MERCK
- Hidróxido de sodio (NaOH) Probus
- Nitrato de calcio ( $Ca(NO_3)_2$ ) PRS Panreac
- Azomethine H,
- Ácido acético,
- Ácido Ascórbico,
- Acetato de amonio y
- Amoníaco.

#### **3.1.4. Equipo utilizado en laboratorio a lo largo del proyecto**

Acorde con los experimentos y ensayos, se deben utilizar diferentes equipos del laboratorio para el obtener los resultados de la adsorción o para poder realizar los correspondientes experimentos, así como para obtener una correcta ilustración de los resultados. Cada uno de ellos se registrará por un mantenimiento y una calibración, por ello, se cerciorará uno antes de la utilización del equipo, por consiguiente, en caso de ser necesario, y si el caso lo exige, se consultará el manual del equipo en cuestión. Por último en caso de mal funcionamiento o de un requisito indispensable para la utilización del equipo, deberá ser comunicado a la persona encargada del laboratorio o al



**MÉTODOS ANALÍTICOS**

responsable del departamento o si ello procede. El equipo utilizado en este proyecto es el siguiente:

- Agitador magnético simple Aginatic-N
- Agitador múltiple Multimix DMM91
- Agitador Rotabit
- Balanza BX-320H
- Balanza D-6200
- Cronómetro
- Espectrofotómetro de UV SHIMADZU XS UV-1603
- GILSON FC203B
- pHmetro GLP 21

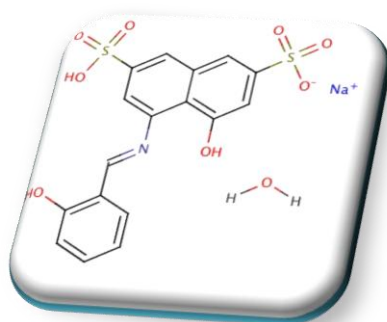


*Imagen 3.3.3.1. Espectrofotómetro UV Shimadzu*

### **3.2. Metodología**

#### **3.2.1. Método de la azomethine H**

La azomethine H corresponde al ácido 8-hidroxi-(2-hidroxibencildiamino) naftalen-3,6-disulfónico que se representa en la figura 3.2.1.1. [30]

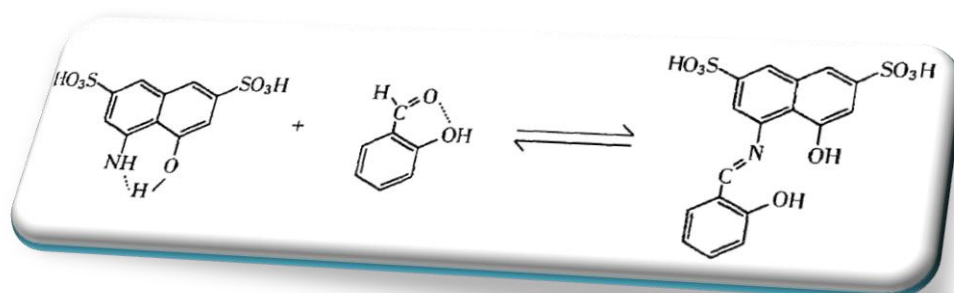


**Figura 3.2.1.1. Estructura de la azomethine H**

Los reactivos, el equipo y el material utilizado son los pertinentes y especificados en los puntos [3.1.2](#), [3.1.3](#), [3.1.4](#) de este procedimiento.

Es un sólido de color anaranjado claro que se descompone a 300 °C dando aldehído salicílico. Es soluble en agua, poco soluble en metanol y etanol e insoluble en éter, benceno, tolueno, cloroformo, acetona y tetracloruro de carbono.

Se prepara a partir de la condensación del ácido H (ácido 1-hidroxi-8-aminonaftalen-3,6-disulfónico) con aldehído salicílico (figura 3.2.1.2). Los dos compuestos son incoloros en disolución mientras que la azomethine H es de color amarillo claro. En disolución el equilibrio de formación de la azomethine H está desplazado hacia la izquierda, en presencia de ácido bórico se desplaza hacia la derecha incrementándose el color amarillo, siendo este incremento proporcional a la cantidad de boro presente.



**3.2.1.2. Reacción de formación de la azomethine H**

### 3.2.2. Principio general

En medio acuoso, los iones borato y la azomethine H reaccionan reversiblemente formando un compuesto quelato de color amarillo. La reacción depende del pH del medio y es máxima a pH 5,20. Para ajustar el pH se utiliza una solución enmascaradora tampón compuesta de ácido acético, acetato de amonio y AEDT-Na<sub>2</sub> (ácido etilendiaminotetracético).

En la figura 3.2.2.1 se puede observar la estructura de dos posibles quelatos formados entre el boro y la azomethine H, en la estructura I el boro presenta hibridación sp<sup>3</sup> y por lo tanto es la estructura preferida;

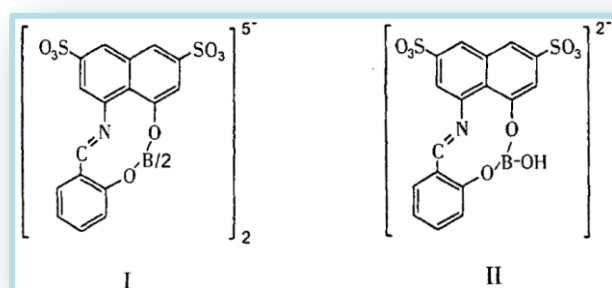


Figura 3.2.2.1. Estructuras del complejo azomethine H

### 3.3. Procedimiento experimental de la azomethine H

El método de la azomethine H no está normalizado por lo que para su estudio se ha utilizado el siguiente procedimiento. En un tubo de ensayo se añade una determinada cantidad de muestra, agua destilada, solución tampón y solución de azomethine H recién preparada, la cantidad variará dependiendo de la concentración de boro de la muestra y del tamaño de las cubetas utilizadas en el espectrofotómetro para el análisis, las cantidades utilizadas se describen en la tabla 3.4.1. *Patrones para espectrofotómetro molecular*. Se agitan los tubos una vez preparados para mezclar bien el contenido y después de 120 minutos se lee la absorbancia a 415 nm frente a un blanco. Automáticamente se construye una recta de calibrado siguiendo el mismo procedimiento. Para más información sobre la utilización del equipo de espectrofotometría consultar el manual de instrucciones [Espectrofotómetro V-1603 Manual de Instrucciones](#) y/o [DOC3-](#)

**MÉTODOS ANALÍTICOS**

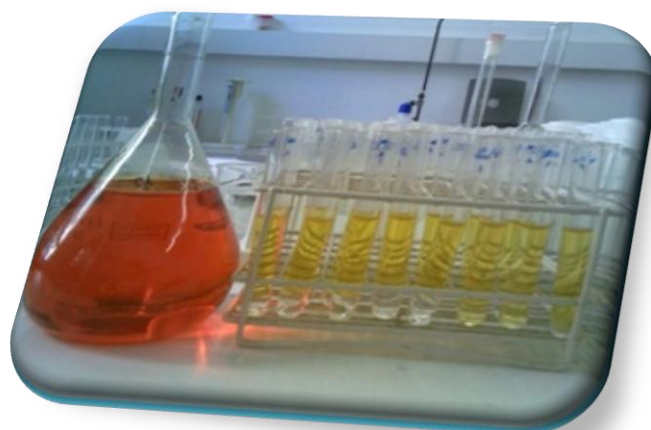
s01/001 Funcionamiento de lectura del espectrofotómetro UV que se puede acceder a este último desde [GESDOC](#).

**3.3.1. Preparación de los patrones para el método de Azomethine H**

Para preparar los patrones en los tubos de ensayo se sigue las cantidades descritas;

Cubeta Grande (x ml)					
[B]	ml Boro 10 ppm	ml H <sub>2</sub> O Destilada	ml solución tampón	ml solución colorante	Nº tubos
0	0	3	1	1	2
0,25	0,125	2,875	1	1	1
0,5	0,25	2,75	1	1	1
0,75	0,375	2,625	1	1	1
1	0,5	2,5	1	1	1
1,2	0,6	2,4	1	1	1
Cubeta pequeña (0,5 ml)					
[B]	ml Boro 10 ppm	ml H <sub>2</sub> O Destilada	ml solución tampón	ml solución colorante	Nº tubos
0	0	2	1,5	1,5	1
2	0,2	1,8	1,5	1,5	1
4	0,4	1,6	1,5	1,5	1
6	0,6	1,4	1,5	1,5	1
8	0,8	1,2	1,5	1,5	1
10	1	1	1,5	1,5	1

**3.3.1.1. Patrones para espectrofotómetro molecular.**



**3.3.1.2. Ejemplo de patrones preparados.**

### 3.3.2. Procedimiento para el análisis en el espectrofotómetro UV

El procedimiento a seguir para la utilización del espectrofotómetro viene explicado en el DOC3-s01/001 Funcionamiento de lectura del espectrofotómetro UV. Luego se procederá a lo siguiente;

- Limpiar bien las cubetas antes de usarlas.
- Rellenar las dos cubetas de cuarzo con el patrón 0 y hacer el auto cero. (Limpiar la cubeta después, de cada patrón o muestra con papel las paredes de la cubeta).
- Dejar la segunda cubeta con el patrón 0 puesta que es la de referencia, contando que la primera es la más próxima a nuestro cuerpo desde una vista frontal de la pantalla del espectrofotómetro.
- Luego se procederá a ir introduciendo la primera cubeta con los patrones de menos a más concentración de boro, para obtener al final la recta de calibrado. Para ello, primero se debe hacer un lavado de la cubeta con el propio patrón o muestra que se vaya a leer.

Los patrones y las muestras se leen tres veces y después se hace una media automática con los valores obtenidos, siempre que se haya configurado el equipo para ello.

Una vez hecha la curva, se procede al análisis de las muestras. Estas se prepararán previamente y a la vez que se preparan los patrones de la curva de calibración. Se prepararán a partir de las tablas 3.3.2.1. *Tabla de muestreo* y considerando que todas las muestras tendrán una concentración máxima de Boro de 50 mg/L. En caso que la concentración de boro sea mayor se tendrán que utilizar otras tablas.

Cubeta Grande (x ml)					
[B] Max 50ppm	ml solución de Boro	ml H <sub>2</sub> O Destilada	ml solución tampón	ml solución colorante	Nº tubos
x	0,5	2,5	1	1	1
Cubeta pequeña (0,5 ml)					
[B] Max 50 ppm	ml solución de Boro	ml H <sub>2</sub> O Destilada	ml solución tampón	ml solución colorante	Nº tubos
x	1	1	1,5	1,5	1

3.3.2.1. *Tabla de muestreo*





### 3.3.2.2. Cubetas utilizadas para el espectrofotómetro.

### 3.3.3. Especificación para el análisis de la cinética

Se parte de una muestra de solución de 1 ml de la cinética en un tubo de ensayo, la, aumentar 1 ml de agua destilada, 1,5 ml de tampón y 1,5 ml de solución de azomethine H recién preparada. Mirar cuadro 3.3.2.1.

Se agita para mezclar bien el contenido y después de 120 minutos se lee la absorbancia a 415 nm frente a un blanco. Paralelamente se construye una recta de calibrado siguiendo el mismo procedimiento 3.3.2.

### 3.3.4. Especificación para el análisis de la isoterma

Se trabaja con un rango de concentración de 5 a 4000 ppm por se necesita cambiar los valores de volumen en el análisis, ya que la dilución cambia, el cuadro 3.3.4.1 muestra las diferentes diluciones que se tienen que hacer para preparar la análisis.

[B]	Muestra inicial		Muestra analisis	
	ml Muestra	ml Agua	ml Muestra	ml Agua
5	no	no	1	1
10	no	no	1	1
20	no	no	1	1
50	no	no	1	1
75	no	no	0,5	1,5
100	no	no	0,3	1,7
150	no	no	0,3	1,7
200	no	no	0,2	1,8
300	no	no	0,15	1,85



**MÉTODOS ANALÍTICOS**

500	no	no	0,1	1,9
750	0,5	7	0,5	1,5
1000	0,5	7	0,5	1,5
1500	0,4	7	0,5	1,5
2000	0,3	7	0,3	1,7
4000	0,3	7	0,3	1,7

**3.3.4.1 Diluciones para en análisis de una isoterma.**

Cuando todos las diluciones han hecho en de tubos de ensayo diferentes podemos aumentar 1,5 ml de tampón y 1,5 ml de azomethine H recién preparada. Luego se procede según los puntos 3.3.1 y 3.3.2 de este procedimiento.

**3.3.5. Reactivos**

Solución Tampón 4.5

- Disolveremos 100 g de acetato de amonio en un vaso de precipitados que contiene 160 ml de ácido acético glacial y 20 ml de agua bidestilada.
- Si no se disuelve, añadir agua bidestilada hasta su completa disolución.
- Ajustar el pH de la solución a 4.5 añadiendo ácido acético o amoniaco.
- La solución tampón, no debería ser utilizada en un periodo mayor a 2 semanas o siempre que se percate uno de que la solución puede estar contaminada.

Solución colorante

- Disolver 1,00 g de azomethine H y 2,00 g de ácido ascórbico en 50 ml de agua caliente (que no debe supere los 70 °C).
- Enrasar en un matraz de 100 ml con agua bidestilada.
- Preparar esta solución para utilizar en el mismo día. En el caso que no llegue la solución colorante para un análisis completo, no se podrán utilizar dos soluciones colorantes diferentes, se deberá preparar una nueva solución, o una cantidad mayor de solución descrita en el primer punto, en el caso que el análisis a proceder contenga las muestras a analizar suficientes para no llegar con a la proporción anteriormente descrita.



### Solución madre

Preparar una solución de 10 mg/L de boro y enrasar con agua destilada. Se preparará la pertinente para el análisis.

### **3.3.6. Fabricación de perlas de alginato**

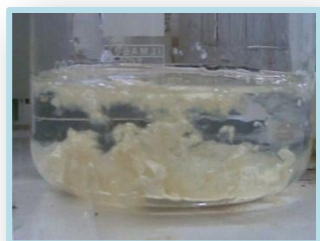
Este apartado se describe la metodología utilizada para fabricar perlas de alginato 2% (húmedas y secas) y perlas de alginato/alúmina 2% (húmedas y secas).

Los reactivos, el equipo y el material utilizado son los pertinentes y especificados en los puntos [3.1.2](#), [3.1.3](#), [3.1.4](#) de este procedimiento.

#### **3.3.6.1. Perlas de alginato 2%**

Los pasos a seguir para la fabricación de las perlas son los siguientes;

1. Se preparará una disolución del 2% de alginato en 350 ml de agua destilada en un vaso de precipitados. La solución estará en agitación permanente a 800 rpm durante el tiempo necesario hasta su completa disolución, ésta debe estar siempre tapada con parafilm para evitar evaporación del agua de la solución. (Un consejo para facilitar la solución, añadir la mitad de agua al principio y agitar unos minutos, luego añadir el agua restante).
2. Transcurrido el tiempo pertinente se bajará la velocidad de agitación a unas 200 rpm para que el aire contenido en la solución se disipe y así evitar dificultades a la hora de la fabricación de las perlas.

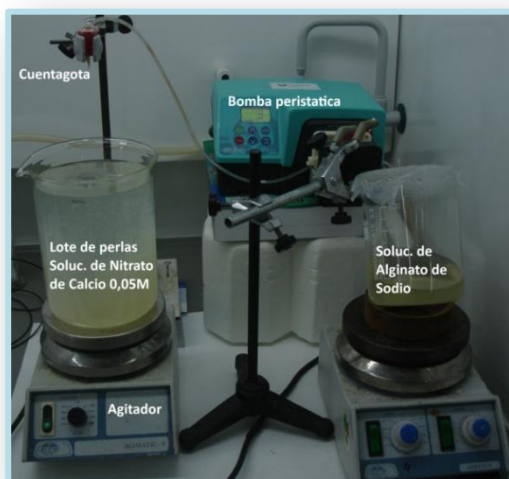


#### **3.4.1.1.1. Fases en el transcurso de agitación del alginato.**

3. En el transcurso del punto 1, se preparará una solución de 1500 ml de nitrato de calcio 0,05M.

**MÉTODOS ANALÍTICOS**

4. Una vez transcurrido el tiempo necesario, se realiza el montaje para la fabricación de las perlas. Consistiendo en poner una bomba peristáltica a una velocidad de 3 rpm que bombea gota a gota la solución de alginato hacia la solución de nitrato de plata, la solución de nitrato debe estar en constante agitación a 500 rpm.



**3.3.1.1. Montaje de la fabricación de las perlas de alginato.**

5. Una vez que el alginato entra en contacto con la solución de nitrato de calcio se forma un gel transparente de alginato de calcio. Las perlas que se obtienen se dejan madurar durante 24 h en agitación. A medida que las perlas van madurando desprenden agua y se observa que se vuelven más opacas y esféricas. Al acabar el proceso de formación se debe tapar con parafilm el contenido del vaso de precipitados y guardar en la nevera durante 24 horas.
6. Para obtener perlas húmedas de alginato, tan solo se tendrá que filtrar el contenido del punto anterior, lavarlas bien con agua destilada y secarlas, servirá pasar suave un papel de filtro. Si se quieren perlas secas se pondrán en una bandeja o derivados preparados para horno y se dejarán secar durante 48 horas a una temperatura constante de 50 °C.



**METODOS ANALITICOS**



**3.1.1.6.1. Perlas húmedas y perlas secas después de las 48 horas.**

En proceso de fabricación de todos los lotes de las perlas se ha mantenido una altura (h) constante de 15 cm y la misma velocidad en la bomba peristáltica de 3 rpm. También se debe tener en cuenta la velocidad del agitador de la solución de nitrato de calcio que ha de ser baja porque las perlas que se forman podrían romperse.

**3.3.6.2. Perlas de alginato/alúmina 2%**

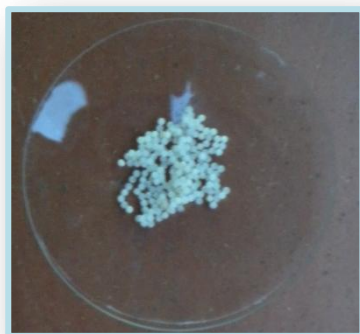
Para la realización de perlas de alginato/alúmina, los pasos descritos anteriormente 2, 3, 4, 5 y la parte correspondiente del paso 6, serán los mismos. Solo cambian algunos aspectos en el punto 1. Así que el paso uno será;

1. Se preparará una disolución del 2% de alginato y 2 % de alúmina en 350 ml de agua destilada en un vaso de precipitados. Primero se añadirá el alginato al agua, la solución estará en agitación permanente a 800 rpm durante el tiempo necesario hasta su completa disolución, ésta debe estar siempre tapada con parafilm para evitar evaporación del agua de la solución. (Un consejo para facilitar la solución; añadir la mitad de agua al principio y agitar unos minutos, luego añadir el agua restante). Una vez disuelta la solución se le añadirá un 2% de alúmina, se aprovechará el tiempo de disipación del aire para obtener una mezcla homogénea de alginato/alúmina.





**MÉTODOS ANALÍTICOS**



**3.1.1.6.1. Perlas húmedas alginato/alúmina y perlas secas alginato/alúmina.**

**3.4 Estudio de la dosis necesaria y la influencia del pH**

Este estudio tiene la finalidad de poder facilitar información sobre la cantidad de adsorbente que se necesitará a lo largo del proyecto. Para ello necesitamos saber cuál es la cantidad de alúmina que llevarán las perlas.

El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos.

**3.4.1. Dosis necesaria de alúmina**

Para el estudio de la dosis mínima de la alúmina, el método a seguir es el siguiente:

1. Se preparan 6 disoluciones de 100 ml de Boro 50 mg/L a un pH =7 a partir de una solución de 4000 mg/L preparada previamente.
2. Luego se añade una cantidad de alúmina con una relación de Moles de alúmina/ Moles de Boro para cada solución de Boro, las relaciones son 5,10, 15,20, 30 ,40.
3. Se dejan las muestras en agitación durante 3 días a 50 rpm.
4. Se mide el pH final de las soluciones.
5. Luego se toma una muestra de 0,5 ml en un tubo por cada solución y se sigue el procedimiento 3.3. Procedimiento experimental de la azomethine H/Cubeta pequeña.

**3.4.2. Dosis necesaria de perlas de alginato y perlas de alginato/alúmina**

Para el estudio de la dosis mínima del alginato, el método a seguir es el siguiente:

Cualquier copia impresa de este documento sin marca del punto de información al que pertenece, se Considerará:  
CÓPIA NO CONTROLADA







**MÉTODOS ANALÍTICOS**

1. Se preparan 10 soluciones de 100 ml con una concentración de boro de 5 mg/L a partir de una solución de 4000 mg/L preparada previamente y se regula el pH a 11.
2. Se le añade una cantidad de alginato 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1, 1.5 en perlas a cada solución.
3. Se dejan las muestras en agitación durante 3 días a 50 rpm.
4. Luego se toma una muestra de 0,5 ml en un tubo por cada solución y se sigue el procedimiento 3.3. Procedimiento experimental de la azomethine H/Cubeta pequeña.
5. Este procedimiento se realiza con perlas de alginato húmedas y perlas de alginato/alúmina húmedas.
6. Se repiten los trámites del 1, 2, 3, 4 y 5 para una concentración de boro de 25 mg/L.

**3.4.3. Influencia del pH en la adsorción del boro con alúmina**

Para el estudio de la influencia del pH con alúmina se deben seguir los siguientes trámites:

1. Se preparan 10 soluciones de 100 ml con una concentración de boro de 50 mg/L a partir de una solución de 4000 mg/L preparada previamente.
2. Una vez preparadas las soluciones, se ajusta el pH de cada una de las soluciones a pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 con Hidróxido de Sodio y Ácido Clorhídrico.
3. Se añade la masa de alúmina calculada previamente y que corresponde a una relación Moles de alúmina/ Moles de Boro igual a 15 que es 0,71 g de masa de alginato de sodio en perla.
4. Se dejan las muestras en agitación durante 3 días a 50 rpm.
5. Se mide el pH final de las soluciones.
6. Luego se toma una muestra de 1 ml en un tubo por cada solución y se sigue el procedimiento 3.3. Procedimiento experimental de la azomethine H/Cubeta Grande.
7. Este procedimiento se realiza con perlas de alginato (húmedas y secas) y perlas de alginato/alúmina (húmedas y secas).







#### **3.4.4. Influencia del pH en la adsorción del boro con alginato**

Para el estudio de la influencia del pH con alúmina se deben seguir los siguientes trámites:

1. Se preparan 10 soluciones de 100 ml con una concentración de boro de 50 mg/L a partir de una solución de 4000 mg/L preparada previamente.
2. Una vez preparadas las soluciones, se ajusta el pH de cada una de las soluciones a pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 con Hidróxido de Sodio y Ácido Clorhídrico.
8. Se añade la masa de perlas alginato o alginato/alúmina correspondiente (Húmedas o secas depende del ensayo) calculada previamente y que corresponde a una relación Moles de alúmina/ Moles de Boro igual a 15, que es 0,70733g de masa de alginato de sodio en perla.
3. Se dejan las muestras en agitación durante 3 días a 50 rpm.
4. Se mide el pH final de las soluciones.
5. Luego se toma una muestra de 1 ml en un tubo por cada solución y se sigue el procedimiento 3.3. Procedimiento experimental de la azomethine H/Cubeta Grande.
6. Este procedimiento se realiza con perlas de alginato (húmedas y secas) y perlas de alginato/alúmina (húmedas y secas).

#### **3.5 Estudio del equilibrio de adsorción (isotermas de adsorción)**

Una isoterma representa la cantidad de boro en función de la concentración residual en solución, además permite evaluar la separación del boro entre las dos fases (líquido y sólido) a una temperatura determinada.

Seguidamente, las isotermas se modelan a partir de los modelos de Langmuir y Freundlich para poder relacionar y ajustar la experimentación a la teoría.

Para poder realizar una isoterma es necesario crear varios puntos en la gráfica, para relacionar la concentración de boro y la capacidad de adsorción del adsorbente.

El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos.

Una vez dicho esto;



**MÉTODOS ANALÍTICOS**

1. Se prepararan diferentes ensayos a concentraciones diferentes de boro, pero con la igual masa de adsorbente igual a la utilizada en los apartados anteriores. Estos ensayos se realizan en 15 recipientes de polietileno con 100 ml de solución a distintas concentraciones de boro, estas concentraciones son 5, 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 4000 a partir de soluciones madres de 4000 mg/L de Boro (2 litros).
2. Una vez preparadas las soluciones, se ajusta el pH a 11 con Hidróxido de Sodio y Acido Clorhídrico,
3. Una vez ajustado se guarda una muestra inicial de 5 ml de cada recipiente con la ayuda de una pipeta (escala 0,5 a 5mL) en un tubo de ensayo y se número correspondiente según interese.
9. Finalmente se añade la masa de perlas alginato o alginato/alúmina correspondiente (Húmedas o secas depende del ensayo que se quiera hacer) calculada previamente, y que corresponde a una relación Moles de alúmina/ Moles de Boro igual a 15, que es 0,71 g de masa de Alginato de Sodio en perla.
4. Se dejan los recipientes en agitación durante 72 h y a 50 rpm, hasta llegar al equilibrio.
5. Se mide el pH final de las soluciones.
6. Después de las 72 horas se preparan las muestras según el apartado 3.3.4. Especificación para el análisis de la isoterma.
7. Se realiza este procedimiento para las perlas de alginato 2% (húmedas y secas y9 para las perlas de alginato/alúmina 2% (húmedas y secas).



**3.5.5.1. Recipientes antes de la agitación para la isoterma**



**MÉTODOS ANALÍTICOS**

### **3.6 Estudio de las cinéticas de adsorción**

Los estudios de cinética de adsorción permiten determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y poner en evidencia mecanismos limitantes (mecanismos de difusión). En efecto es la velocidad en función de las condiciones externas a la partícula.

El adsorbente así como también las condiciones propias a la relación soluto-adsorbente. Los resultados serán modelizados con los modelos pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden, así como son los modelos de Langmuir y Freundlich, ajustando así nuestros datos experimentales a los valores teóricos con el cálculo previo de estos modelos.

Una de las características importantes de la utilización de un adsorbente, es la velocidad a cual es capaz de adsorber el soluto, es decir, de su cinética de adsorción. Para conseguir un buen estudio sobre la cinética de adsorción del boro, se realiza:

#### **3.6.1. Cinéticas de adsorción del boro en las perlas de alginato y alginato/alúmina**

Otra manera o forma para desarrollar y conocer una cinética de adsorción, es por medio de la variación de masa del adsorbente. A mayor o a menor cantidad de adsorbente, la reacción se verá afectada y mostrara variaciones en su velocidad y adsorción.

Este estudio es importante para establecer la cantidad óptimo de adsorbente requerido para la extracción de Boro, se debe encontrar la dosis de adsorbente a partir de la cual las propiedades o cualidades de adsorción permanezcan constantes, así se realizara un uso racional del adsorbente, lo cual afecta directamente los costes de la técnica.

El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos.

El método de preparación de estas cinéticas es el siguiente; (ver imagen 3.6.1.1.):

1. Se prepara una solución de 2 litros con una concentración de Boro a 50 mg/L a partir de una solución de 4000 mg/L preparada previamente.
2. Se introduce 250 ml exacto de solución madre de boro a 50 ppm en un vaso de precipitados de 400 ml.





### 3.6.1.1. Montaje de una cinética

3. Se ajusta el pH dependiendo del ensayo deseado (pH=11 o pH=8) con Hidróxido de Sodio y Acido Clorhídrico.
4. Se preparan 23 tubos de ensayo numerados de la siguiente forma; 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 480, 600, 1440 o 24h, 2880 o 48h, para poner las muestras de la cinética.
5. Encender el agitador a 50 rpm tomar una muestra de 1 ml para el tiempo inicial (0 min), mediremos el pH. Haremos los mismos para cada muestra durante la cinética. El agitador magnético utilizado será de 40 mm.
6. Directamente después de coger la muestra cero se añade la masa de las perlas correspondiente a la cinética a realizar. La masa de perlas será la proporcional al volumen de solución y correspondiente con los apartados anteriores de este procedimiento que corresponde a 1,76g aproximadamente de Alginato de Sodio.
7. Se enciende el cronometro "start" y se toma una muestra de 1ml de la solución de la cinética siguiendo los tiempos especificados y apuntándolos según [DOC3-s01/002 Tabla de cinéticas y adsorción](#), y se mide el pH. En este documento asociado y que podemos acceder desde [GESDOC](#), es una tabla donde se encuentran los tiempos que se utilizan en las cinéticas de este proyecto, además del pH absorbancia y concentración de boro. También contiene dos mini tablas, una para los patrones para el análisis en el espectrofotómetro y otra para datos de interés. Por último contiene una sección para observaciones y cálculos.



**MÉTODOS ANALÍTICOS**

8. Una vez obtenidas las muestras de la cinética, se procede al análisis según 3.3.3. Especificación para el análisis de la cinética de este procedimiento.
9. Repetiremos el procedimiento 3.6.1. con las mismas condiciones para las perlas de alginato 2% (húmedas y secas) a pH=11 y perlas de alginato/alúmina (húmedas y secas) a pH=11 y por último se repite lo mismo para perlas de alginato/alúmina húmedas a pH=8.

**3.7 Desorción**

La desorción que se realiza en este proyecto es partir de las perlas residuales obtenidas en el punto 3.6 Estudio de las cinéticas de adsorción. En caso de no disponer de las perlas se utilizará el procedimiento anteriormente nombrado.

El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos.

Los pasos a seguir son los siguientes;

1. Se coge el contenido de perlas de cada cinética, se filtra y se les da un breve lavado con agua destilada y se secan con de papel de filtro.
2. Luego se divide la masa de perlas en dos recipientes de polietileno, un con 125 ml de agua destilada y el otro con 125 ml de agua del grifo. 125 ml se deben a que para la cinética se utilizaron 250 ml de solución y como se divide la mas de perlas entre dos, se hace lo pertinente pero con agua y agua de grifo.
3. Se dejan las muestras en agitación permanente a 50 rpm durante un periodo de 3 días.
4. Se mide el pH final de las soluciones.
5. Una vez pasado el periodo de tiempo cogeremos 1 ml de la desorción realizada y se procederá según 3.3. Procedimiento experimental de la azomethine H/Cubeta pequeña.
6. Se realiza el procedimiento 3.7. con las mismas condiciones para las perlas de alginato 2% (húmedas y secas) a pH=11 y perlas de alginato/alúmina (húmedas y secas) a pH=11 y por último se repite lo mismo para perlas de alginato/alúmina húmedas a pH=8



### **3.8 Estudio dinámico (Columnas)**

Los estudios mediante la modelización de las columnas de absorción nos dan la oportunidad de acercar nuestro proceso a una idea más industrial, y poder ver así de una manera más clara como trabajaría el alginato en un sistema más común en la industria actual un sistema continuo.

Para ello dispondremos material preparado para el desarrollo de modelos de columna en el laboratorio. El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos.

Se realiza una prueba con columnas, para comprobar que concentración de alginato se comporta mejor en los modelos de columnas. Se sabe que la complejidad del caso merecería un proyecto en si para estudiarlo en profundidad, pero con los antecedentes pasados y un estudio se quiere acercar al mejor comportamiento del alginato en columna para futuras investigaciones. Dicho esto, se realiza un ensayo solamente con las perlas de alginato 2% húmedas.

1. Se prepara una solución 4 litros de boro de 5 mg/L partir de una solución de 4000 mg/L preparada previamente.
2. Luego se prepara el montaje a partir del material necesario quedando de la siguiente forma;



#### **3.8.2.1. Montaje de la columna**





**METODOS ANALITICOS**

Como se puede observar en la imagen 3.8.2.1 hay un vaso de precipitados con la solución de 5 ppm, el cual le sale un tubo que pasa por una bomba peristáltica y luego va a parar a la parte baja de la columna, por encima de la columna sale otro tubo que irá directamente a GILSON FC203B, en la imagen 3.8.2.2 de la derecha se puede observar la unión del tubo con la máquina.



**3.8.2.2 Unión tubo/GILSON FC203B.**



3. Se conecta la bomba peristáltica y luego se bombea agua destilada para lavar las perlas, y calcular así la velocidad para la toma de muestra. Se ayuda de un sistema de toma de muestras automatizado.
4. Una vez limpias las perlas, se pondrá la solución del punto 1 conectada a través del tubo según 3.8.2.1. Montaje de la columna.
5. Se programa la GILSON FC203B para tome muestras durante 20 minutos por cada tubo obteniendo un volumen de 8,8 ml por tubo.
6. Cuando se llenen 40 tubos se toma una muestra de 0,5 ml por cada tubo de ensayo y se analiza según y utilizando 3.3. Procedimiento experimental de la azomethine H/Cubeta Grande.

**4. REGISTROS ASOCIADOS**

- **IMP3-s01/001 Seguridad PANREAC**
- **DOC3-s01/001 Funcionamiento de lectura del espectrofotómetro UV**
- **DOC3-s01/002 Tabla de cinéticas y adsorción**





 			<i>COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO Y ALGINATO/ALÚMINA</i>		Punto de información:
CODI: DOC3-s01		Revisión: 00		<a href="#">GESDOC</a>	Página 165 de 207
METODOS ANALITICOS					

## 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- **DOC2-s05 Adsorbentes.**
- **Clément Person. Estudio de adsorción del Boro de soluciones acuosas mediante la utilización y Síntesis de perlas de alginato de calcio y nanopartículas de quitosano modificado con azúcares. PFC, UPC, Departamento de Ingeniería química, 2010 [Biblioteca EPSEVG].**
- **Espectrofotómetro V-1603 Manual de Instrucciones.**
- **Rodier, J., Editorial Omega, Análisis de las aguas ISBN: 8428206252 ISBN-13: 9788428206259, 2005,210-970.**
- **[30] Carlos Tobanlina Ramirez. Adsorción de boro por medio de perlas de alginato. PFC, UPC, Departamento de Ingeniería química, 2009 [Biblioteca EPSEVG].**



**DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

### 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es poder discutir los resultados obtenidos en los ensayos experimentales en la eliminación del boro mediante los estudios descritos anteriormente, descripción escrita de éstas, con el fin de poder llegar a unas conclusiones.

### 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este documento aplica a la totalidad del proyecto, la discusión de los resultados obtenidos en el estudio de la dosis mínima necesaria, la influencia del pH, el estudio del equilibrio de adsorción (isotermas de adsorción), el estudio de las cinéticas de adsorción, la desorción y el estudio dinámico (columnas), descripción escrita de estas y más concreto, a los lugares en el ámbito de trabajo con responsabilidades que incluyen participar en la elaboración, revisión y aprobación de este documento.

### 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO

A continuación se muestran los resultados, explicaciones pertinentes y conclusiones asociadas a la información extraída de la experimentación y ensayos realizados en laboratorio en materia de adsorción del boro, para un buen entendimiento y comprensión de estos.

#### 3.1. Estudio de la dosis necesaria de adsorbente y la influencia del pH

Este estudio tiene la finalidad de poder facilitar información sobre la cantidad de adsorbente que se necesitará a lo largo del proyecto. El adsorbente se basa en una combinación de alginato de calcio y alúmina. Para ello necesitamos saber en primer lugar cuál es la cantidad de alúmina que llevarán las perlas.

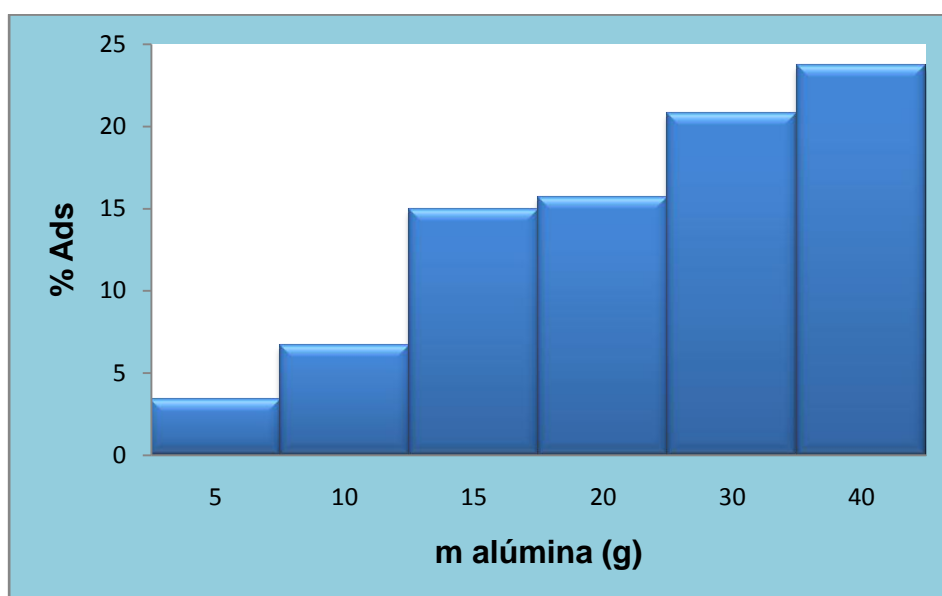


## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos.

### 3.1.2. Dosis necesaria de alúmina

Para el estudio de la dosis mínima de la alúmina, el método a seguir, es el explicado en el procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos/3.4.1. Dosis necesaria de alúmina. Para realizar la gráfica se han tenido en cuenta los cálculos del procedimiento DOC4-s01 Anexo/Dosis necesaria.



**Gráfico 3.1.2.1. Comparación de la Adsorción de alúmina con diferentes dosis.**  
( $pH_0=7$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 100ml  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

En este gráfico se aprecia un aumento de la capacidad de adsorción a medida que se aumenta la cantidad de alúmina. Esto se debe que al aumentar la cantidad de alúmina, también aumentan los centros activos. Una vez obtenidos estos resultados, la relación de masa que se utilizará para realizar los estudios es la de 15 moles  $Al_2O_3$ /moles Boro que corresponde a una masa de 0,71 gramos de  $Al_2O_3$ .

El criterio seguido para la elección de 15 moles  $Al_2O_3$ /moles se ha basado en los siguientes criterios:

- Aunque la relación de 40 moles  $Al_2O_3$ /moles Boro es la más buena, la masa utilizada en este caso es 1,89g, este aumenta de masa representando tan solo un

## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

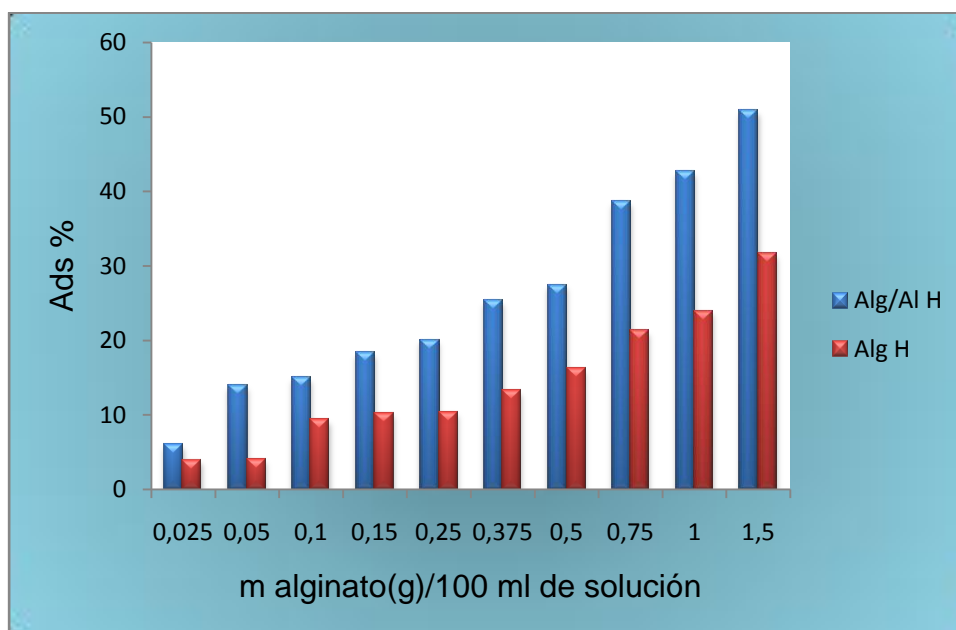
incremento del 8,75 % de adsorción respecto a la relación de 15 moles  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /moles B, siendo la masa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizada en esta relación, como se ha mencionado antes, de 071g.

- Si se tiene en cuenta eso, a nivel de recursos disponibles en el laboratorio, sale más rentable utilizar la relación de 15.

### 3.1.3. Dosis necesaria de perlas de alginato y perlas de alginato/Alúmina

Para el estudio de la dosis mínima de la alginato, el método a seguir es el explicado en el procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos/3.4.2. Dosis necesaria de perlas de alginato y perlas de alginato/alúmina. Para realizar las gráficas se han tenido en cuenta los cálculos del procedimiento DOC4-s01 Anexo/Dosis necesaria.

En primer lugar se muestran los gráficos con los resultados referentes a la concentración inicial de 5 mg/L de boro:



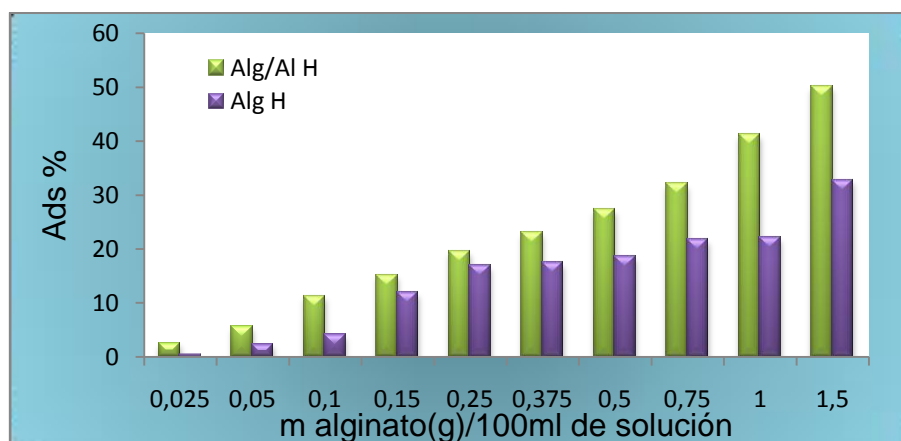
**Gráfico3.1.2.1. Comparación de la Adsorción de perlas de alginato 2% y alginato/alúmina 2%. ( $\text{pH}_0=7$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{\text{inicial}}=5 \text{ ppm}$ ,  $T_{\text{ambiente}}$  y  $P_{\text{ambiente}}$ )**

En primer lugar, se aprecia que la adsorción de boro con perlas de alginato/alúmina es mucho mayor que con perlas de alginato. La dosis óptima según los resultados es la de 0,75 g, ya que el porcentaje de adsorción con los dos tipos de perlas no se diferencia respecto a la adsorción con 1 y 1,5 g, y en cambio la masa de estos dos últimos es

## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

mayor. Además añadir que esta cantidad es la que mejor se adapta para el estudio porque coincide aproximadamente con la dosis óptima de alúmina.

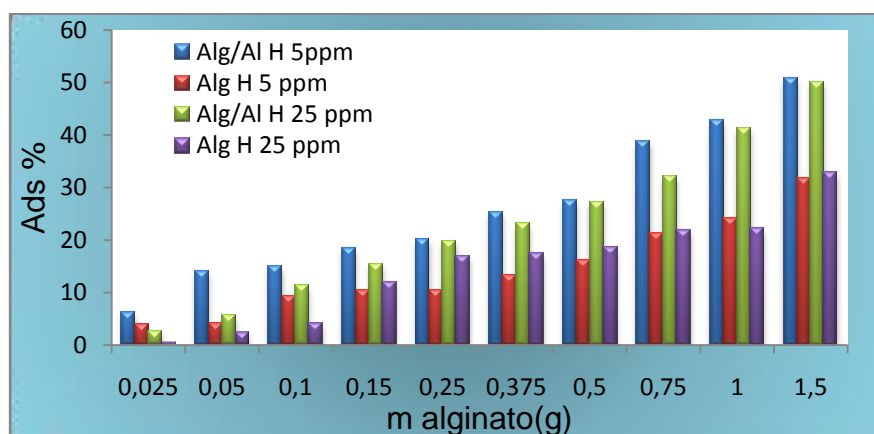
En segundo lugar se muestra el gráfico con los resultados referentes a la concentración inicial de 25 mg/L de boro:



**Gráfico 3.1.2.2. Comparación de la Adsorción de perlas de alginato 2% y alginato/alúmina 2%. ( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=25$  ppm, 100 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )**

Los resultados a comentar son los mismos que en con la gráfica 3.1.2.2, pero es de mención, que en este caso la cantidad adsorbida en la dosis 0,75g y 1g de alginato para perlas de alginato/alúmina difiere bastante, por lo que en este caso la cantidad óptimo es la de 1g de alginato. Para las perlas de alginato húmedas la cantidad óptima sigue siendo la de 0,75g de alginato.

A continuación se muestra un gráfico con la diferencia de concentraciones iniciales:



**Gráfico 3.1.2.3. Comparación de la Adsorción de perlas de alginato 2% y alginato/alúmina 2%. ( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=25$  ppm y 5 ppm, 100ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )**



**DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

En este gráfico se puede apreciar la diferencia de adsorción de todas las perlas utilizando concentraciones diferentes. En primer lugar, con perlas de alginato/alúmina se obtiene una adsorción bastante mayor que con perlas de alginato. En segundo lugar, si se tienen en cuenta los resultados anteriores, se puede dudar cual es punto que más interesa, así que para la conclusión final de este subapartado, el que determina la dosis final o la dosis óptima a utilizar, son las perlas de alginato, donde se observa que la adsorción es casi la misma en 0,75 g y 1 g de alginato, concluyendo que la dosis óptima es de 0,75g de alginato.

Por último, añadir que para mas entendimiento de este apartado, se va analizar las diferencias de adsorción con la dosis de 15 moles  $Al_2O_3$ / moles B en perlas de alginato y alginato/alúmina. Lo primero que se va a estudiar es el pH óptimo para una buena adsorción.

**3.1.4 Estudio de la influencia del pH**

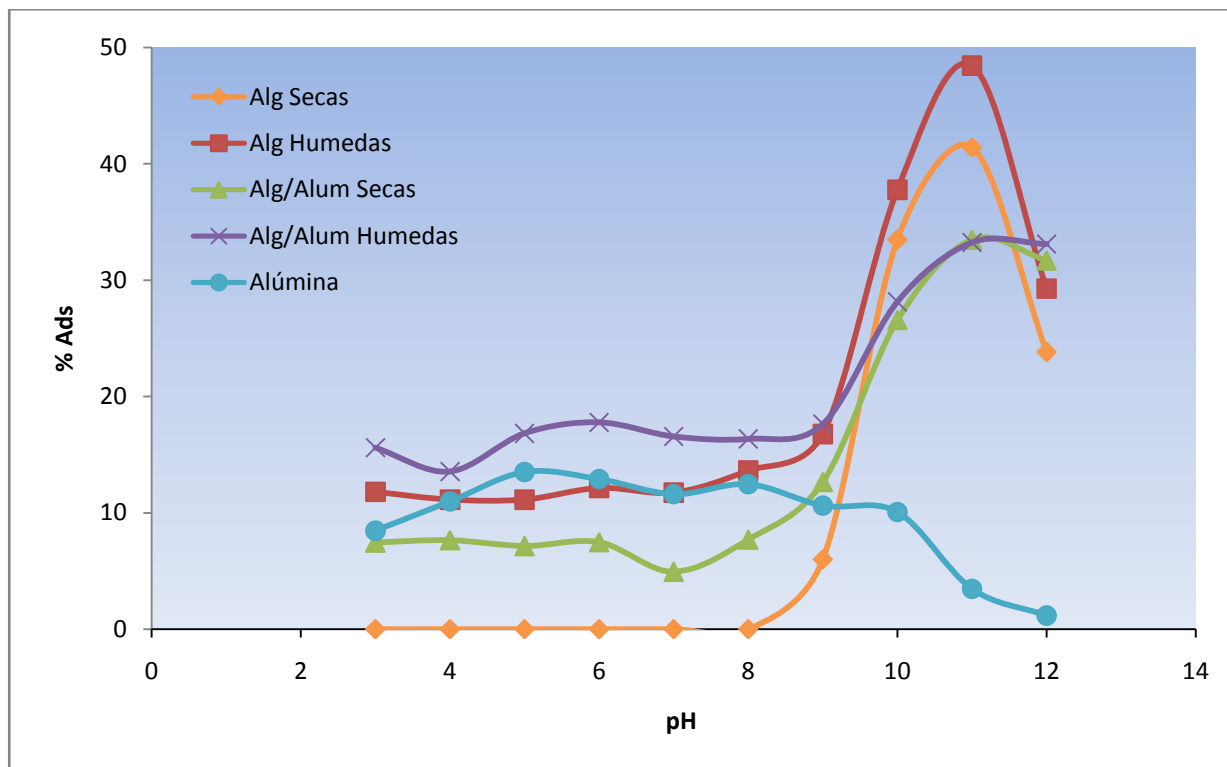
El motivo que este apartado este ligado al apartado de dosis necesaria es, la importancia que tiene el pH en la adsorción del boro con estos dos adsorbentes, alginato y alúmina.

**3.1.4.1. Influencia del pH en la adsorción del boro**

Para el estudio de la influencia del pH en las adsorciones del boro para los adsorbentes; perlas de alginato de calcio (húmedas y secas), alginato/alúmina (húmedas y secas) y alúmina, es el explicado en el procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos/3.4.3. Influencia del pH en la adsorción del Boro con Alúmina y 3.4.3. Influencia del pH en la adsorción del Boro con Alginato. Vamos a ver la diferencia de adsorción entre perlas de alginato (húmedas y secas), perlas de alginato/alúmina (húmedas y secas) y alúmina. Para realizar la gráfica se han tenido en cuenta los cálculos del procedimiento DOC4-s01 Anexo/ Estudio de la influencia del pH.

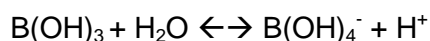


DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES



**Gráfico 3.1.3.1.1. Comparación de la adsorción a diferentes pH de perlas de alginato 2% y alginato/alúmina 2% y 0,71 g alúmina r: 15 Moles  $Al_2O_3$ / Moles B.**  
( $pH_o=[3,12]$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}= 50ppm$ , 100 ml  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

Estas variaciones de pH se deben a los desplazamientos en equilibrio de la siguiente ecuación:



Donde la especie  $B(OH)_3$  se va a ir desplazando hacia la derecha en el transcurso del estudio de forma que únicamente quedará la especie  $B(OH)_4^-$ . Una vez explicado esto se comentará el gráfico por rangos significativos de pH.

En el rango de  $pH=[3,8]$ , lo primero que destaca es la adsorción prácticamente nula de las perlas de alginato secas, por el contrario las perlas de alginato/alúmina son las que más adsorben y de forma constante en este rango llegando casi a un 20%.

Las perlas de alginato y la alúmina mantienen su adsorción de forma constante alrededor de un poco más del 10 %, por lo que se puede relacionar, que la adsorción de las perlas de alginato/alúmina es la suma de las perlas de alginato más la alúmina. Mencionar que aunque la adsorción de las perlas de alginato se mantiene constante, tiene un indicio de





## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

subida en pH igual a 8, por el contrario la alúmina tiene unos indicios de bajada en los límites del rango.

Las perlas de alginato/alúmina secas mantienen un índice menor de adsorción respecto a todas las perlas húmedas y la alúmina. Lo primero que en pensar es que si la suma de las adsorciones alúmina y perlas de alginato húmedas, anteriormente nombradas, daban un valor aproximado a la adsorción de las perlas de alginato/alúmina, ahora debería pasar lo mismo, por lo que el valor de las perlas secas de alginato/alúmina tendría que ser aproximado a la adsorción de alúmina mas la adsorción de las perlas secas, en cambio da aproximadamente la mitad. Por lo que se deduce que hay interferencias entre el conjunto de alginato/alúmina a la hora de adsorber.

Para el rango de pH= (8,11), lo primero que destaca es la gran subida en la capacidad de adsorción por parte de las perlas de alginato (tanto húmedas como secas) y una subida menos pronunciada de las perlas de alginato/alúmina. Con esto se deduce que el incremento es debido a que estamos en el rango de trabajo, respecto al pH, donde mejor trabaja el alginato. Por el contrario, el porcentaje de adsorción de la alúmina decrece paulatinamente a niveles del 5 % aproximadamente, con lo que se puede afirmar que el rango de trabajo óptimo de la alúmina es de alrededor del pH 5,6 a pH 8.

Las perlas de alginato tanto secas como húmedas tienen un incremento de la adsorción alrededor del 40%, las húmedas pasan de un poco más del 10% de adsorción al 50%, en pH=11, mientras que las secas pasan de un valor nulo a un 40%. En estas últimas, añadir que el rango de trabajo debería ser obligatoriamente entre pH=9 o pH=10.

Las perlas de alginato/alúmina, tanto húmedas como secas, tienen un incremento del 15 y 25% respectivamente, en lo que se refiere a la adsorción, mientras que las perlas húmedas de alginato/alúmina en el rango anterior eran las que mejor resultados ofrecían, aquí ofrecen tan solo una adsorción del 35% aproximadamente. Las perlas secas, que en rango anterior de pH ofrecían la peor adsorción, después de las perlas de alginato secas, aquí consiguen igualar a sus hermanas húmedas con una adsorción aproximadamente del 35%.

En el último rango estudiado pH=(11,12], lo primero a destacar es la bajada de porcentaje de adsorción de todos los adsorbentes presentes. Respecto a las perlas de alginato/alúmina hay muy poca bajada y se produce de forma paulatina manteniendo el



## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

porcentaje alrededor del 30%. Las de alginato en cambio afrontan una bajada en picado, en que las perlas húmedas pasan del 50% a un poco menos de 30% de adsorción y las perlas secas pasan de 40% al 25%. La alúmina por su parte sigue bajando el porcentaje hasta llegar a un nivel prácticamente nulo.

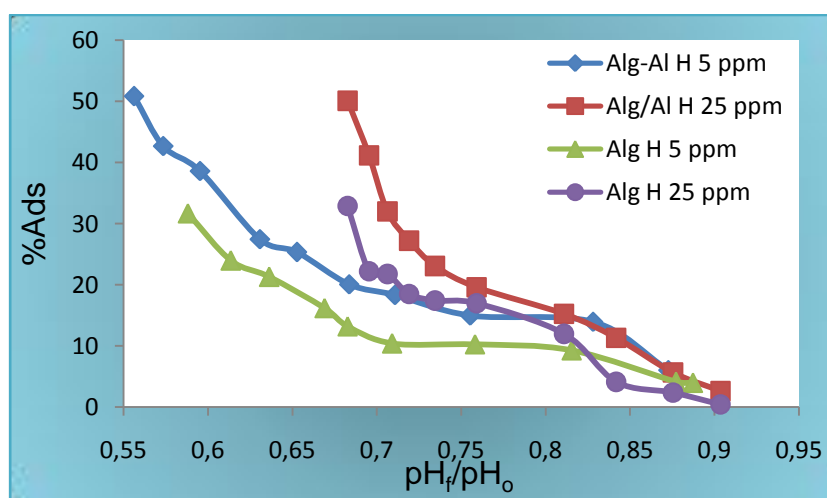
Con estos resultados, se puede concluir que:

- Las perlas de alginato/alúmina son las más estables a la hora de trabajar.
- A pH 11 las perlas de alginato húmedas trabajan mejor.
- A pH [6,8] las perlas de alginato/alúmina húmedas trabajan mejor.
- Las perlas secas en general aportan la mayores subidas de % adsorción en pH=11

La pregunta ahora es... ¿Cómo afecta % de adsorción respecto a la variación del pH y la concentración?

### 3.1.5 Estudio de la variación del pH y la concentración del boro

Este apartado es una observación para las vías de futuro, ya que son unos resultados un tanto curiosos, que se obtuvieron cuando se estudió la dosis mínima en las perlas de alginato húmedas y perlas de alginato/alúmina húmedas. Por lo tanto este apartado va relacionado con el procedimiento de DOC3-s03 Revisión y Mejora. Para realizar la gráfica se han tenido en cuenta los cálculos del procedimiento DOC4-s01 Anexo/ Estudio de la influencia del pH.



**Gráfico 3.1.4.1. Comparación de la Adsorción de perlas de alginato 2% y alginato/alúmina 2%. (pH<sub>o</sub>=11, 50 rpm, 72 horas, [B]<sub>inicial</sub>= 5 ppm y 25 ppm, 100 ml T<sub>ambiente</sub> y P<sub>ambiente</sub>)**



**DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

Siempre hablando en ámbitos de mejora para futuras investigaciones.

En este estudio en el cual se produce una disminución del pH inicial se sabe que cuando la relación  $pH_i/pH_o$  sea más próxima a 0, la variación de pH es mayor. Una vez dicho esto:

- En primer lugar se observa que las perlas de alginato/alúmina en una concentración de boro de 5 y 25 mg/L y  $pH=11$  son las que mayor % de adsorción han tenido y una relación de  $pH_i/pH_o$  próximo a 0. Al contrario que las perlas de alginato/alúmina estudiadas en el apartado 3.1.4. Estudio de la influencia del pH donde la concentración de boro es de 50 mg/L y el  $pH=11$ .
- Por otro lado las perlas de alginato son las que obtienen el peor % de adsorción en las concentraciones de boro de 5 y 25 mg/L y una relación  $pH_i/pH_o$  mas alta que las perlas de alginato/alúmina. Esto se produce aunque estamos a pH 11, que es el pH óptimo para la adsorción con perlas de alginato, y una concentración de 5 y 25 mg/L de boro, que es menos concentración que las perlas de alginato del apartado el apartado 3.1.4. Estudio de la influencia del pH donde la concentración de boro es de 50 mg/L y el  $pH=11$ .

En este punto nos podemos hacer la preguntar; ¿Cómo puede ser que siendo la concentración de boro mayor haya más adsorción siendo la cantidad de adsorbente la misma?

La explicación es que el pH de las perlas de alginato/alúmina en las concentraciones de 5 y 25 ppm de boro varia de  $pH_o$  11 a pH 6,55 y 7,77 respectivamente, consecuencia que las perlas de alginato/alúmina trabajan por una parte en rango  $pH=[9,11]$ , que es el rango de trabajo óptimo para el alginato que contienen estas perlas, y en el rango de  $pH=[6,9]$  que es el rango de trabajo óptimo donde trabaja el alúmina que contienen estas perlas.

En cambio cuando la concentración de boro para las perlas de alginato/alúmina es de 50 mg/L la variación es menor, pasa de  $pH_o$  11 a  $pH_i$  9,01 (tabla 3.1.4.1) por lo que el rango de trabajo sigue siendo el óptimo para el alginato que contienen estas perlas, rango  $[9,11]$ .



## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Con las perlas de alginato pasa absolutamente lo contrario que con las perlas de alginato/alúmina. Cuando las concentraciones son 5 y 25 mg/L de boro para las perlas de alginato, no se consigue un % de adsorción tan elevado a consecuencia que el pH varia de  $pH_0$  11 a  $pH_f$  7 y 7,77 respectivamente, por lo que durante un periodo de tiempo está trabajando en el rango [7,9] que no es optimo para el alginato.

En cambio cuando la concentración es de 50 mg/L de boro para las perlas de alginato esta variación es de  $pH_0$  11 a 9,55 consecuencia que está trabajando en su rango de pH [9,11] que es óptimo para la adsorción del boro por parte de las perlas de alginato.

En este cuadro se observa un resumen de las variaciones de pH respecto a la concentración del estudio realizado y que se han nombrado durante la anterior explicación.

Alg/Al húmedas			Alg húmedas		
pH inicial	pH final	[B]	pH inicial	pH final	[B]
11	6,55	5	11	7	5
11	7,77	25	11	7,77	25
11	9,01	50	11	9,55	50

### 3.1.4.1. Comparación entre perlas de alginato y perlas de alginato/alúmina.

Conclusiones para el futuro;

- Intentar realizar un estudio del comportamiento de las perlas de alginato y alginato/alúmina controlando el pH constante a 11.
- Realizar un estudio del comportamiento de las perlas de alginato y alginato/alúmina cambiando el rango de pH de forma controlada.

## 3.2. Estudio del equilibrio de adsorción (isotermas de adsorción)

Para el estudio de las isotermas de adsorción del Boro, el método a seguir es el explicado en el procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos/3.5 Estudio del equilibrio de adsorción (isotermas de adsorción). Para realizar las gráficas se han tenido en cuenta los cálculos del procedimiento DOC4-s01 Anexo/ Estudio de la influencia del pH.

Para calcular la capacidad de adsorción "q" experimental se obtiene de la ecuación:

## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

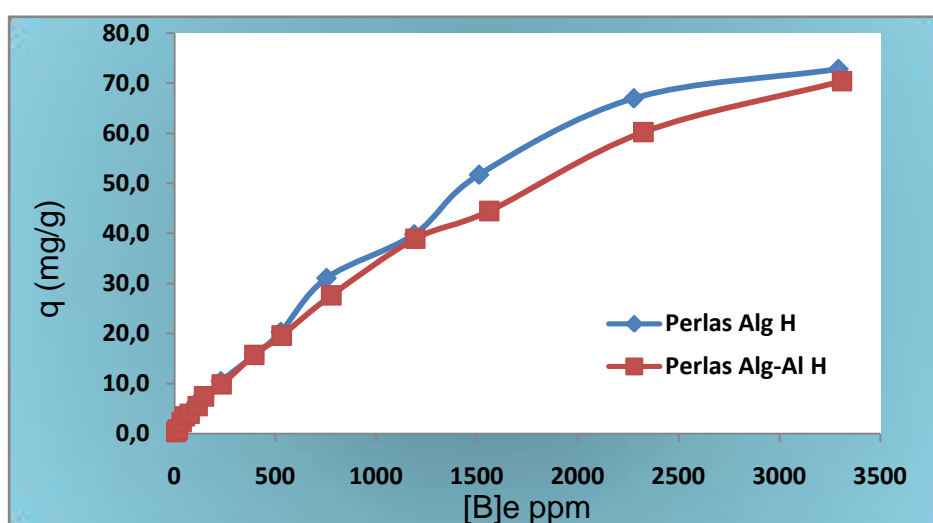
$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \times k = mg/g$$

Donde:

- $q$ , capacidad de adsorción (mg/g)
- $(C_0 - C_t) \times V$ , es la masa del soluto adsorbido (mg)
- $C_t$ , la concentración de boro durante la cinética en función del tiempo (mg/L)
- $C_0$ , la concentración de boro inicial (0 min) (mg/L)
- $m$ , es la masa del adsorbente (g)
- $k$ , es un factor de dilución

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las isotermas.

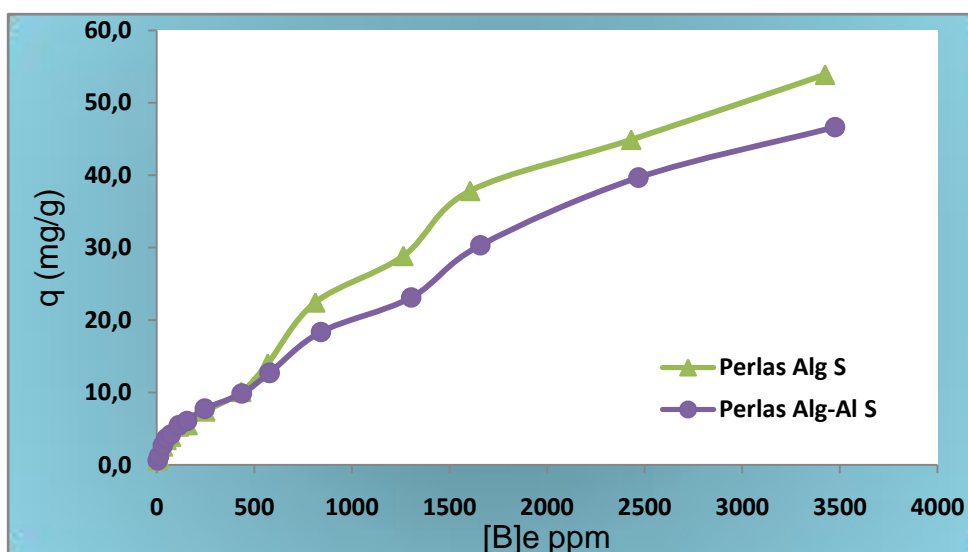
### 3.2.1. Isotherma perlas húmedas y isoterma de perlas secas



**Gráfico 3.2.1.1. Comparación entre perlas de alginato húmedas y perlas de alginato/alúmina húmedas.**  
( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}= 50$  ppm, 0,71g de alginato y 0,71g alúmina, 10 0ml  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

Se puede observar en los primeros puntos que la capacidad de adsorción "q" es prácticamente la misma, a partir de una concentración superior a 750 mg/L de boro, las perlas de alginato húmedas tiene mejor capacidad de adsorción has el final del ensayo, aunque al final hay una pequeña bajada de la capacidad de adsorción y que esta alrededor de los 70 mg/g, aún así se mantiene por encima de las capacidad de las perlas de alginato/alúmina que ronda a los 70 mg/g pero sin llegar.

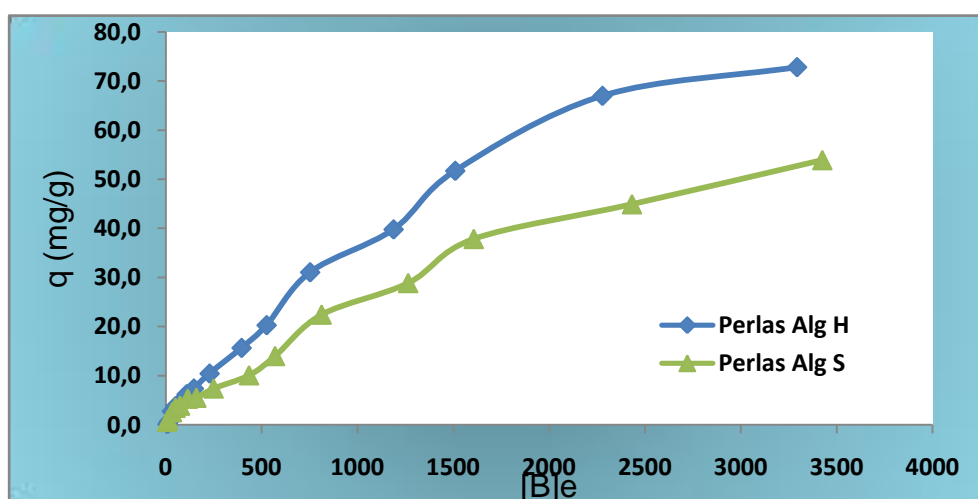
## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES



**Gráfico 3.2.1.2. Comparación entre perlas de alginato secas y perlas de alginato/alúmina secas.**  
( $pH_o=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 0,71g de alginato y 0,71g alúmina, 100 ml  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

En este gráfico la diferencia entre las capacidades de adsorción son más evidentes, en los primeros puntos se mantienen igual. A partir de los 750 mg/L de boro hay una subida por parte de las perlas de alginato secas llegando a tener una capacidad de adsorción de  $q=55$  mg/g mientras las perlas de alginato/alúmina se mantienen en 45 mg/g.

### 3.2.2. Isotherma perlas de alginato y isoterma de perlas alginato/alúmina



**Gráfico 3.2.2.1. Comparación entre perlas de alginato secas y perlas de alginato húmedas.**  
( $pH_o=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 0,71g de alginato, 100 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

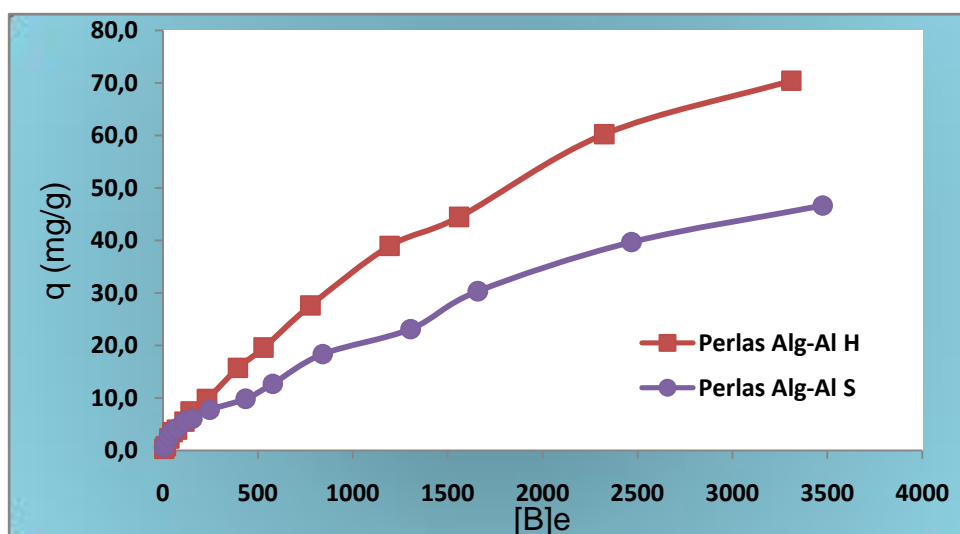


Gráfico 3.2.2.2. Comparación entre perlas de alginato/alúmina secas y perlas de alginato/alúmina húmedas. ( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 0,71g de alginato y 0,71 g alúmina, 100 ml  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

En los dos gráficos se puede observar claramente como la capacidad de adsorción de las perlas húmedas, tanto de alginato como alginato/alúmina, es bastante mayor a las perlas secas.

Con estos resultados se puede concluir que:

- A pH 11 las perlas de alginato húmedas por lo tanto son las que mayor capacidad de adsorción tienen.
- Las perlas húmedas en general tienen mejor capacidad de adsorción que las perlas secas.

### 3.2.3. Modelización de las isotermas

Los modelos matemáticos que se aplican en este proyecto para construir la isoterma teórica son los modelos de Freundlich y Langmuir, cuyas ecuaciones son respectivamente:

La isoterma de Langmuir, sigue la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

Donde:

- q es la capacidad del adsorbato por unidad de peso del adsorbente.



## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- $C_{eq}$  es la concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a  $q$ .
- $q_{max}$  es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente.
- $K_L$  es la constante de afinidad de Langmuir.

$$q = K_F C_{eq}^{(1/n)}$$

Donde:

- $q$  es la capacidad del adsorbato por unidad de peso del adsorbente.
- $C_{eq}$  es la concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a  $q$ .
- $K_F$  es una constante para el sistema adsorbato-adsorbente.
- $n$  es otra constante que se acota a valores más grandes que la unidad.
- $1/n < 1$ , conduce generalmente a un mejor ajuste, especialmente para la adsorción a partir de líquidos.

Se ha de tener en cuenta el término MSR, que está relacionada con el error, por lo tanto cuanto más bajo sea el error de los modelos, mas bajo es el parámetro MSR por lo tanto más se adapta al modelo aplicado. Las ecuaciones que se utilizan para calcular el parámetro MSR son:

$$ERROR = (q_{exp} - q_{teorica})^2 \quad MSR = \sqrt{\frac{(q_{exp} - q_{teorica})^2}{n}}$$

En el procedimiento DOC2-s03 Isotermas se encuentra toda la información sobre estos dos modelos, añadir que se linealizan para obtener las constantes ( $K_F$ ,  $K_L$ ) y otros parámetros desconocidos ( $1/n$ ,  $q_{max}$ ). Para facilitar los cálculos con los datos obtenidos, se han tratado con la aplicación Solver del Excel, que se utiliza para describir el problema de optimización a EXCEL.

Perlas	$q_{max} (mg g^{-1})$	$K_L (L mg^{-1})$	MSR
Alg H	132,0517	$3,98 \cdot 10^{-4}$	1,8271
Alg/Al H	131,7831	$3,47 \cdot 10^{-4}$	0,8243
Alg S	90,4602	$4,06 \cdot 10^{-4}$	1,6246
Alg/Al S	69,6593	$5,09 \cdot 10^{-4}$	2,1164

### 3.2.3.1. Parámetros obtenidos del modelo Langmuir.

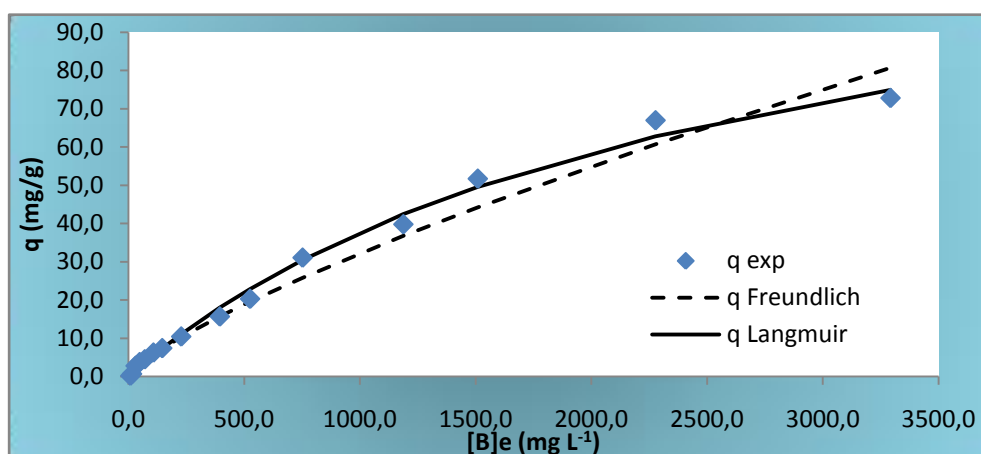
## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Perlas	$n$	$K_F (mg^{1-1/n} g^{-1} l^{1/n})$	MSR
Alg H	1,2941	0,1544	3,6393
Alg/Al H	1,2540	0,1264	2,9349
Alg S	1,4247	0,1887	1,8627
Alg/Al S	1,5426	0,2363	1,1648

### 3.2.3.2. Parámetros obtenidos del modelo Freundlich.

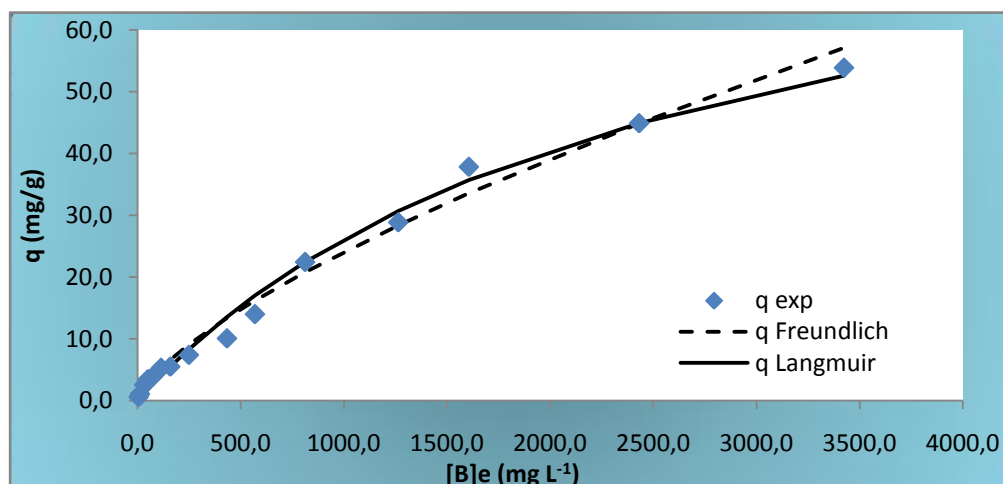
A continuación se presentan las gráficas obtenidas aplicando los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir.

#### Alginato húmedas



**Gráfico 3.2.3.1. Isotherma de concentración de perlas de alginato húmedas.**  
( $pH_o=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 0,71g de alginato, 100 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

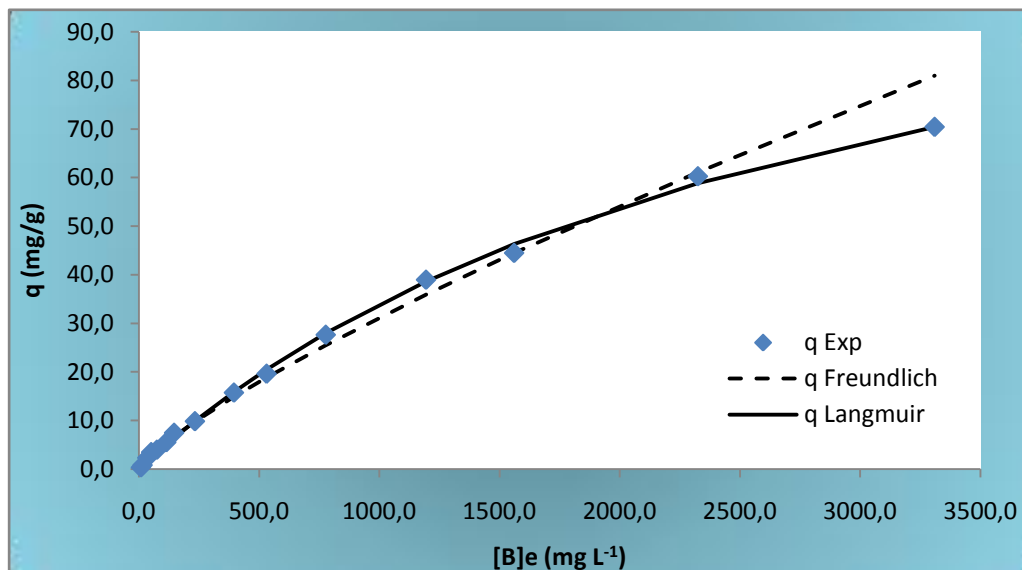
#### Alginato secas



**Gráfico 3.2.3.2. Isotherma de concentración de perlas de alginato secas.**  
( $pH_o=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 0,71g de alginato, 100 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

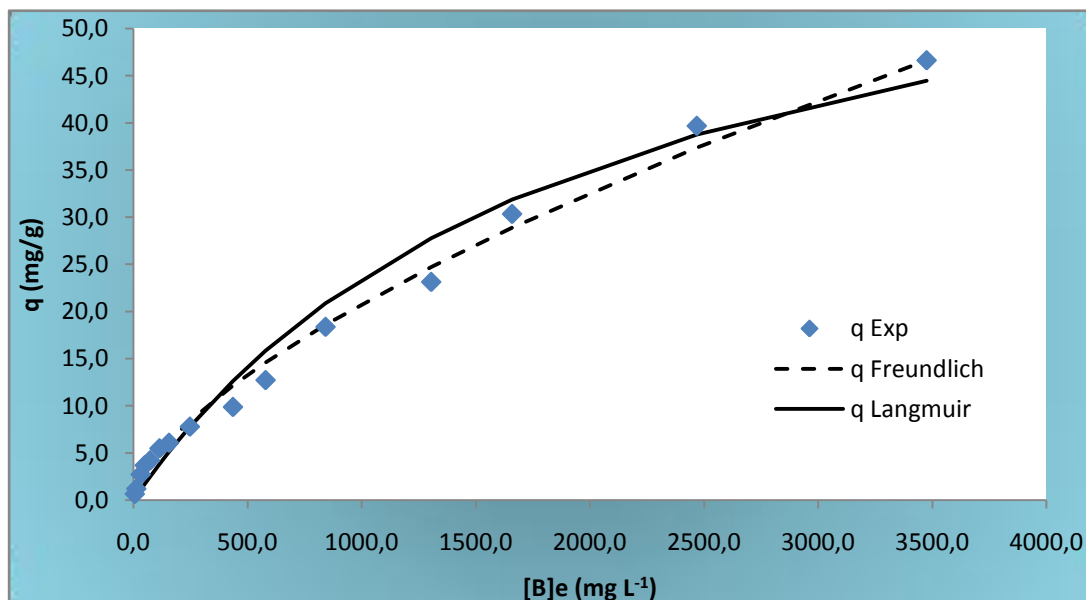
## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### Alginato/alúmina húmedas



**Gráfico 3.2.3.3. Isoterma de concentración de perlas de alginato/alúmina húmedas.**  
( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 0,71g de alginato, 0,71g alúmina, 100 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

### Alginato/alúmina secas



**Gráfico 3.2.3.1. Isoterma de concentración de perlas de alginato/alúmina secas.**  
( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 0,71g de alginato, 0,71g alúmina, 100 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

Observando las gráficas mostradas se llega a la conclusión de este estudio se ajusta mejor al modelo de Langmuir, por definición se puede hablar de un caso donde la superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes, y por tanto se tiene que el alginato solo dispone de la capacidad de



## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

adsorción en cada punto activo para una molécula de boro. Esta adsorción es localizada siendo su adsorción independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí). Los mecanismos de adsorción se producen igual para cada caso. La energía de adsorción es contante y la superficie de las perlas es homogénea. Y por último, que se está ante un proceso de quimiosorción donde su equilibrio llegara al alcanzar el valor límite por recubrimiento de la superficie por una monocapa y la velocidad de adsorción debería ser la misma que la de desorción.

Añadir que cuando se habla de perlas de alginato, se debe recordar que cuando se dice que se rigen bajo el modelo de Langmuir, no solo se basa en la superficie disponible, sino en los sitios activos disponibles. Estos sitios activos normalmente no están todos disponibles para la adsorción, ya sea porque el tamaño de poro es muy pequeño o por impedimento estérico, debido a que trabajamos con un gel.

### 3.3 Estudio de las cinéticas de adsorción

Para el estudio de las isothermas de adsorción del Boro, el método a seguir es el explicado en el procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos/3.5 Estudio del equilibrio de adsorción (isothermas de adsorción).

Para facilitar los cálculos con los datos obtenidos, se han tratado con la aplicación Solver del Excel, que se utiliza para describir el problema de optimización a EXCEL. Los modelos matemáticos que se aplican a este estudio para construir la cinética son los modelos pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden.

Los estudios de cinética de adsorción permiten determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y poner en evidencia mecanismos limitantes (mecanismos de difusión). El resultado es la velocidad en función de las condiciones externas a la partícula. Para calcular la capacidad de adsorción "q" experimental se obtiene al igual que en la isoterma a partir de la ecuación:

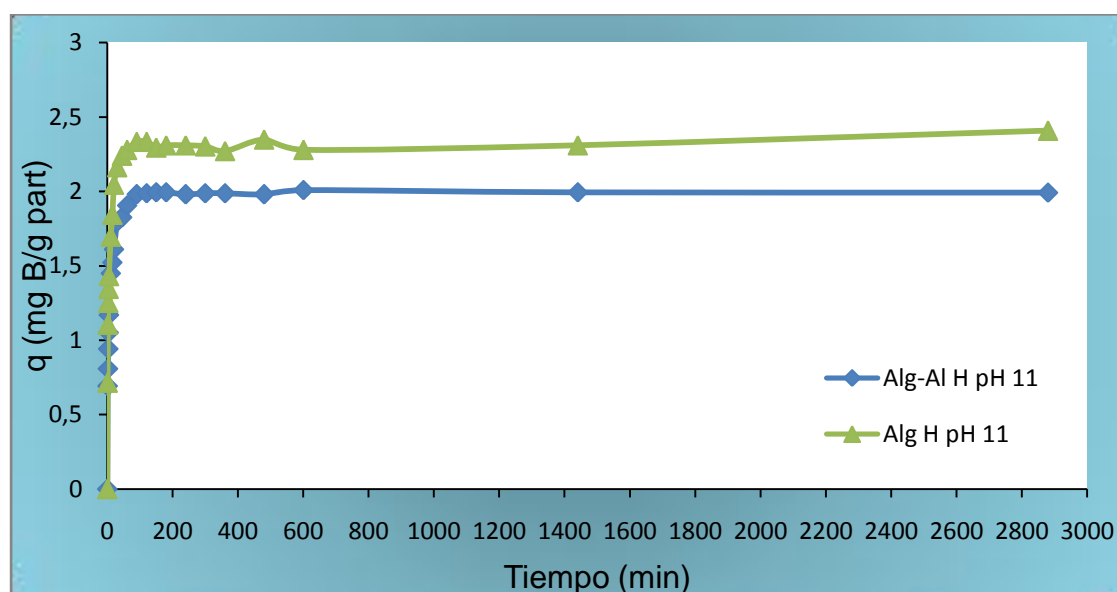
$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \times k = mg/g$$

La ecuación viene definida en el punto 3.2. Estudio del equilibrio de adsorción (isothermas de adsorción).

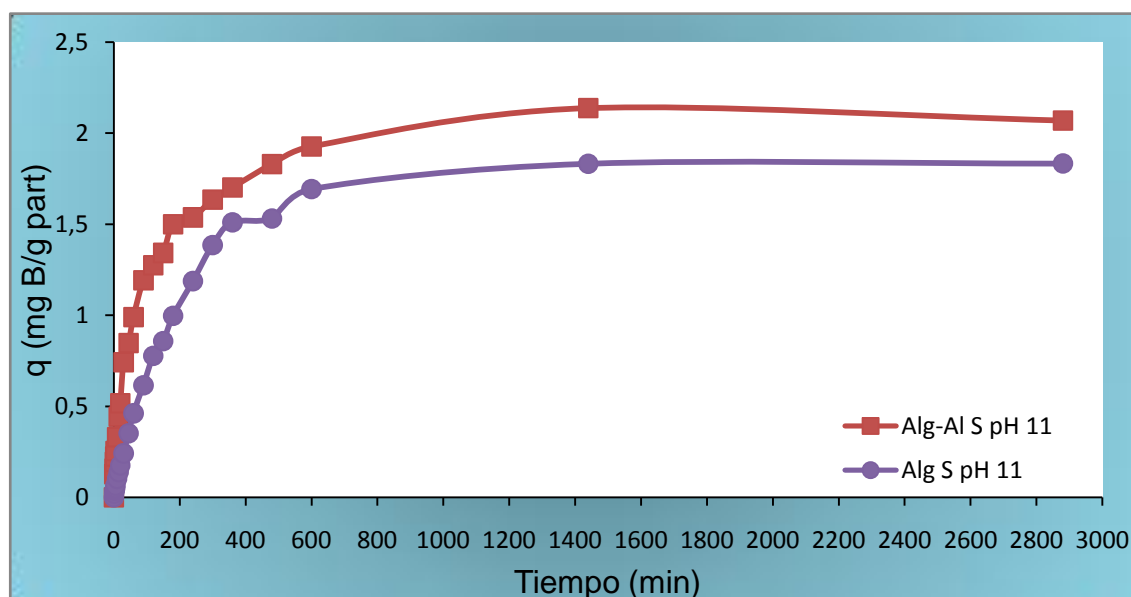
## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos. Para realizar las gráficas se han tenido en cuenta los cálculos del procedimiento DOC4-s01 Anexo/ Estudio de las cinéticas de adsorción.

### 3.3.1. Cinéticas perlas húmedas y perlas secas



**Gráfico 3.3.1.1. Comparación entre perlas de alginato/alúmina húmedas y perlas de alginato húmedas.**  
( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 250 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )



**Gráfico 3.3.1.2. Comparación entre perlas de alginato/alúmina secas y perlas de alginato secas.**  
( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 250 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

### 3.3.2. Cinéticas perlas de alginato y perlas alginato/alúmina

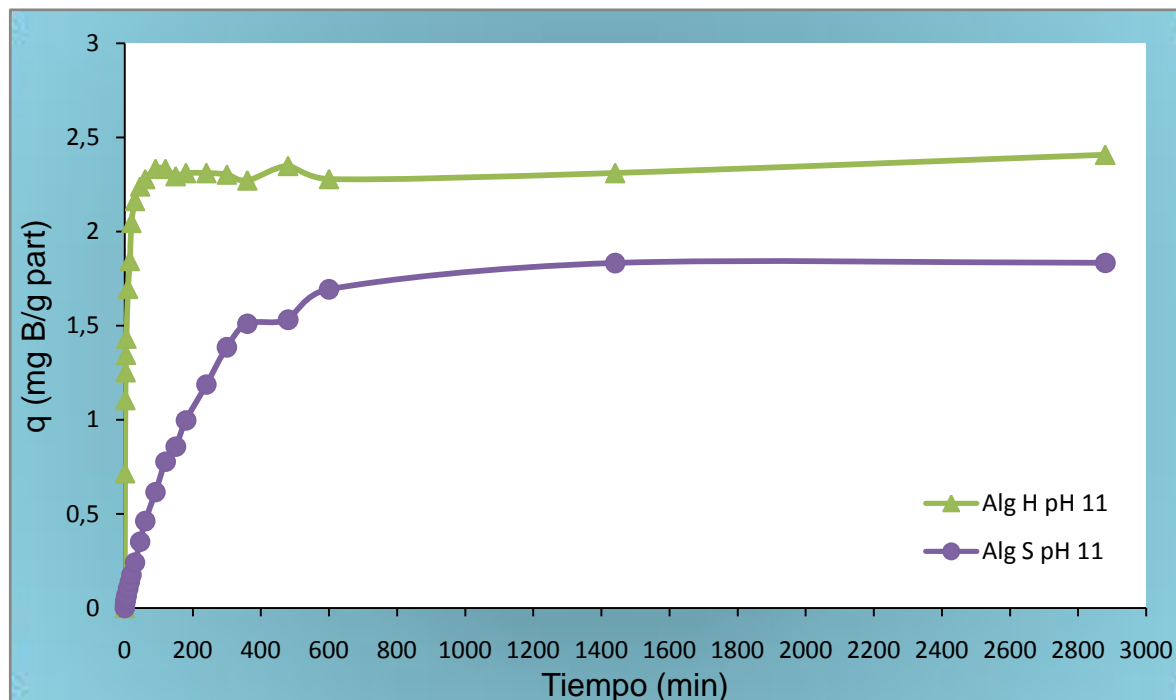


Gráfico 3.3.2.1. Comparación entre perlas de alginato secas y perlas de alginato húmedas.  
( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 250 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

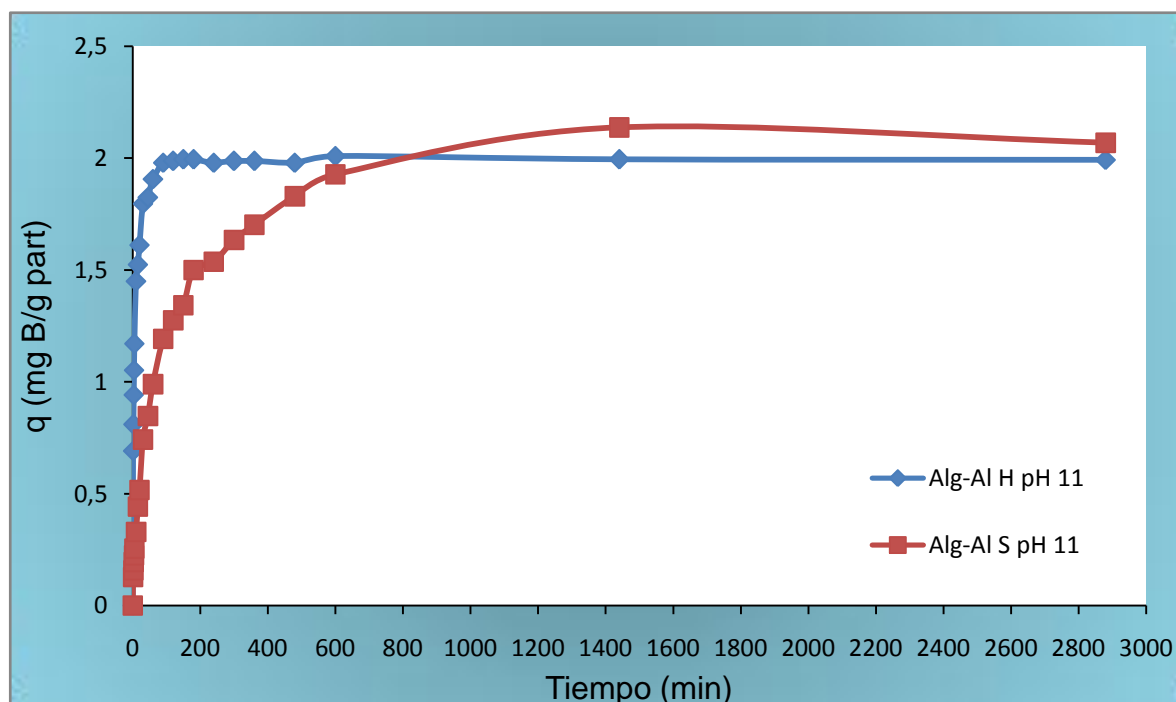


Gráfico 3.3.2.2. Comparación entre perlas de alginato/alúmina secas y perlas de alginato/alúmina húmedas.  
( $pH_0=11$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}=50$  ppm, 250 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

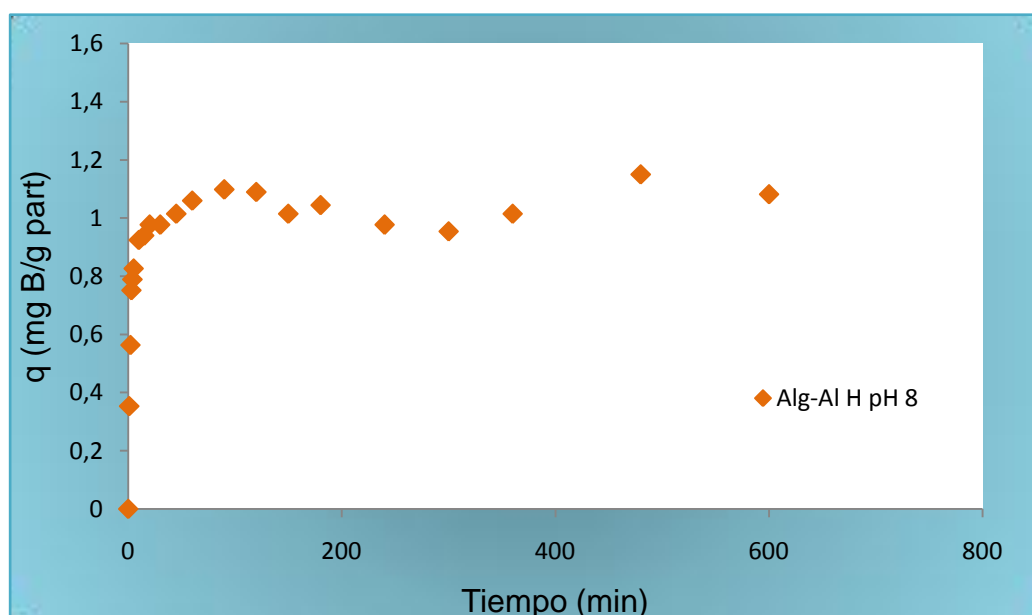
En el gráfico 3.3.1.1 se aprecia como los dos tipos de perlas consiguen llegar al equilibrio en el mismo tiempo aproximadamente y que es igual a 90 minutos. Las perlas de alginato húmedas ofrecen una capacidad mayor de adsorción que las perlas de alginato/alúmina húmedas.

En cambio en el gráfico 3.3.1.2 lo primero que se aprecia y que se diferencia con las perlas húmedas es el tiempo en que se llega al equilibrio, el tiempo pasa de 90 a los 600 minutos, también ofrecen una capacidad menor de adsorción que las perlas húmedas. Entre las perlas secas, las que ofrecen una mejor capacidad de adsorción son las perlas de alginato/alúmina.

En el gráfico 3.3.2.1 la comparación entre las perlas de alginato tiene como único comentario que la capacidad de adsorción a lo largo del ensayo es claramente favorable a las perlas de alginato húmedas.

En cambio en el gráfico 3.3.2.2 se puede apreciar como las perlas de alginato/alúmina secas, ofrecen una capacidad meramente mayor a las perlas húmedas a partir de las 12 horas transcurridas de al cinética.

A continuación se muestra un gráfico de un último ensayo con perlas húmedas de alginato/alúmina pero a pH igual a 8.



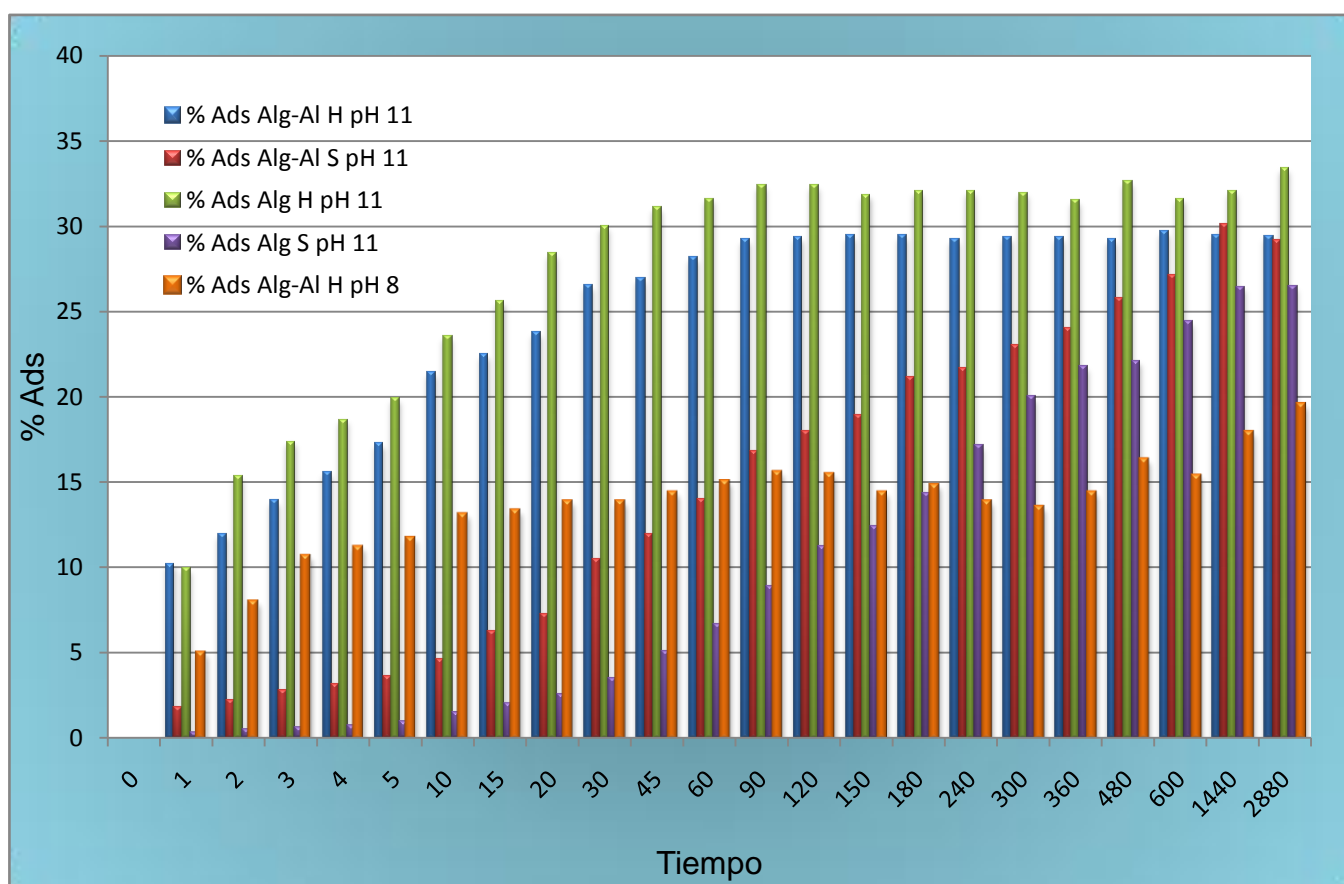
**Gráfico 3.3.2.3. Cinética con perlas de alginato/alúmina húmedas.**  
( $pH_0=8$ , 50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicial}= 50$  ppm, 250 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )



## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se puede apreciar que el tiempo en llegar al equilibrio es mismo que las perlas húmedas a pH 11. En cambio la capacidad de adsorción es bastante inferior a todas las perlas anteriores analizadas.

A continuación se muestra un gráfico general con todas las perlas con el % de adsorción para hacerse una idea del tiempo necesario para poder adsorber una cantidad determinada de boro.



**Gráfico 3.3.2.4. Cinética la velocidad de adsorción con las diferentes perlas.**  
(50 rpm, 72 horas,  $[B]_{inicia} = 50$  ppm, 250 ml,  $T_{ambiente}$  y  $P_{ambiente}$ )

Los resultados obtenidos en los últimos puntos para cada lote de perlas coinciden con el estudio realizado en el apartado 3.1.3 Estudio de la influencia del pH. En este gráfico se aprecia la variación de la adsorción respecto al tiempo. Es mero detalle para saber cómo se incrementa en el tiempo la adsorción hasta llegar a su capacidad máxima.

Con estos resultados se puede concluir que:

## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- Dependiendo del tiempo que se quiera para un proceso se puede elegir tanto tres tipos de perlas, alginato húmedas pH 11, las perlas de alginato/alúmina húmedas pH 11 y perlas secas de alginato/alúmina pH 11.
- Las perlas húmedas en general necesitan menor tiempo para llegar al equilibrio i capacidad máxima de adsorción que las perlas secas.
- Las perlas de alginato húmedas son las que mejor funcionan de todos los lotes en este ensayo.

Una vez dicho esto se procede a la modelización de las cinéticas.

### **3.3.3. Modelización de las cinéticas perlas de alginato y perlas alginato/alúmina**

Existen diferentes modelos para determinar la cinética de una reacción. La cinética se puede analizar con los modelos pseudo-primer y segundo orden. La cinética de primer orden viene determinada por Largengren cuya expresión se describe como:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$$

Donde,

- $q_e$ = capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
- $q_t$ = cantidad de adsorbato adsorbido en cada tiempo (mg/g)
- $K_1$ = constante de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ )

Representando  $\text{Log}(q_e - q_t)$  frente  $t$ , se obtiene una regresión cuya pendiente es - 2303 y la ordenada en el origen  $\log(q_e)$ , de la cual se obtiene  $q_1$ .

En la mayoría de los casos, el pseudo-primer orden de Largengren no sirve para todo el rango del tiempo de contacto, y generalmente se aplica sobre la etapa inicial (20 o 30 min) en los procesos de adsorción.

Pseudo-segundo-orden descrito por Ho se expresa:

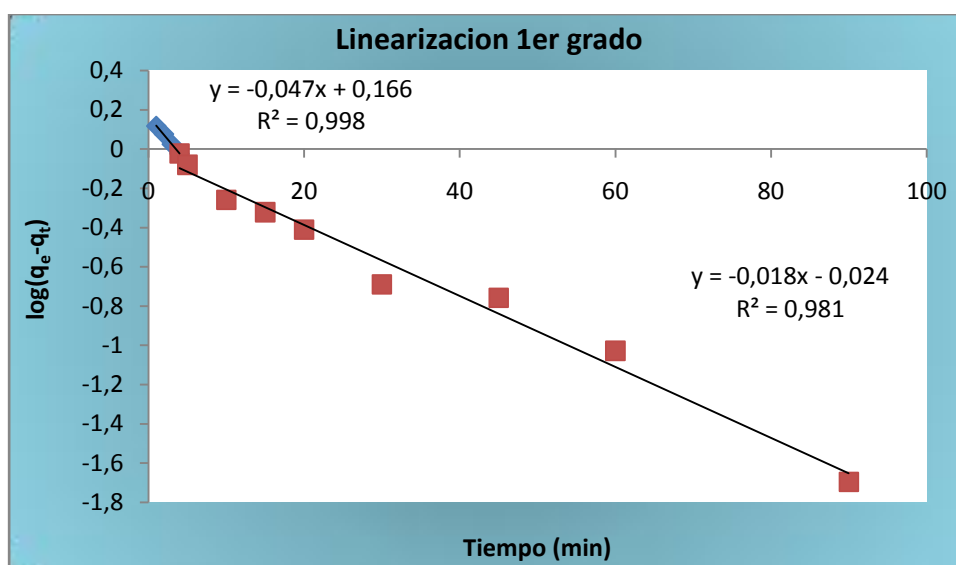
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

Donde,  $K_2$ = constante que sigue el modelo de pseudo-segundo orden ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

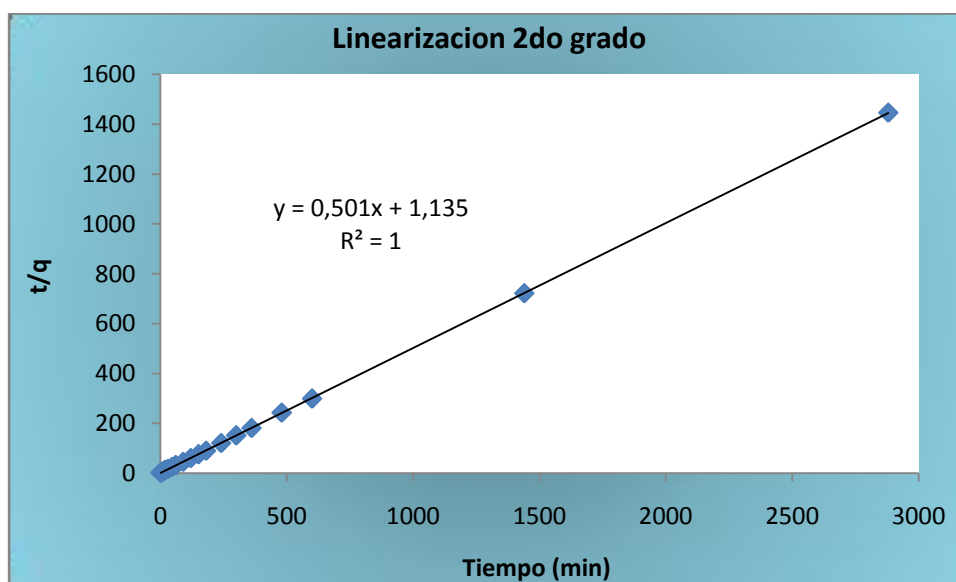
## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Esta cinética se determina representando  $t/q_t$  frente  $t$ , de manera que se obtiene  $K_2$  y  $q_2$  de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen.

### Perlas alginato/alúmina húmedas pH 11

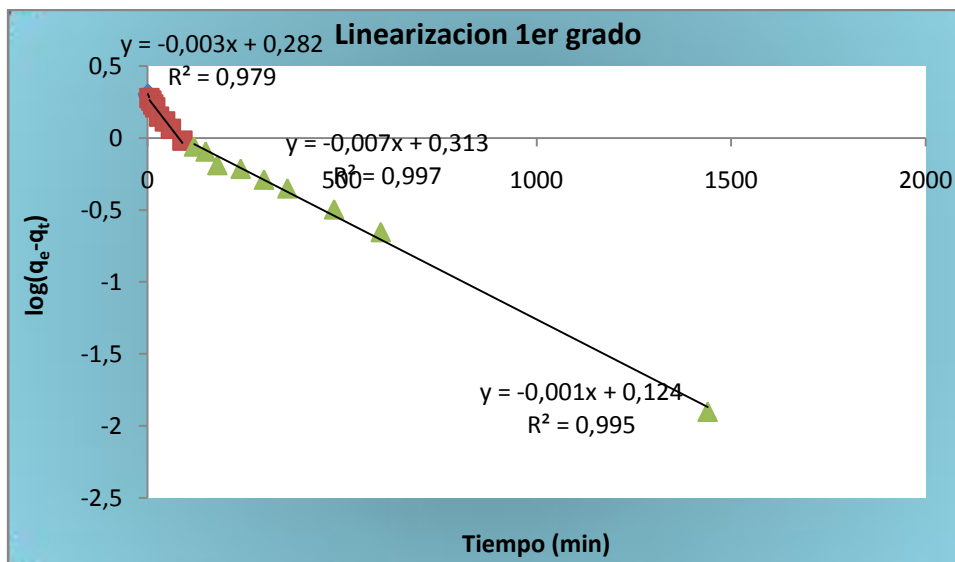


#### 3.3.3.1. Modelo Largengren.

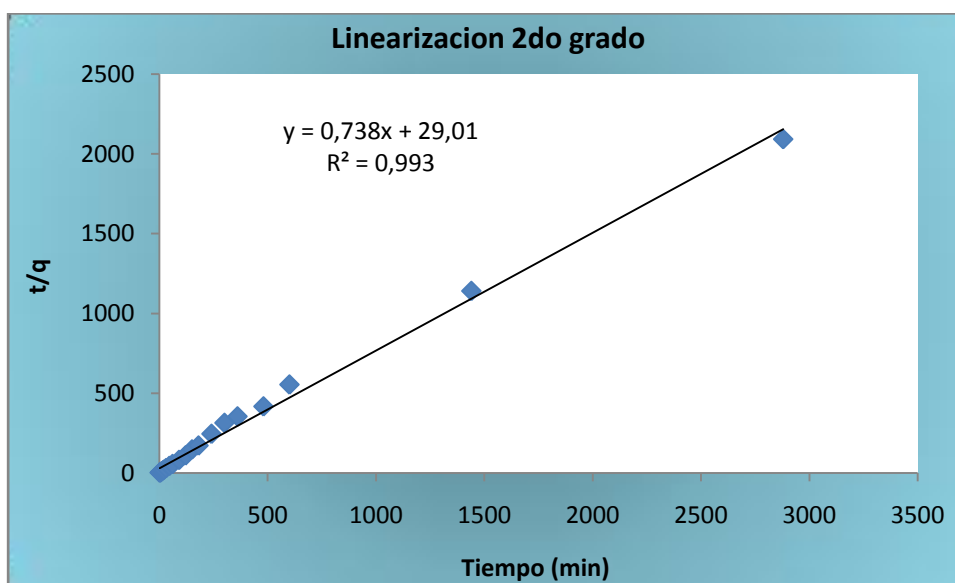


#### 3.3.3.2. Modelo Ho.

Perlas alginato/alúmina secas pH 11

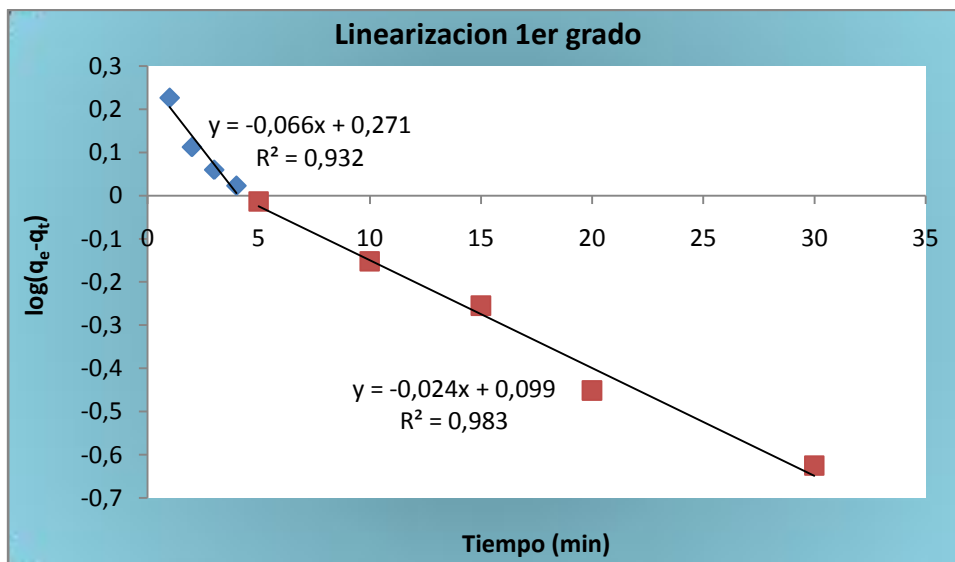


**3.3.3.3 Modelo Largengren.**

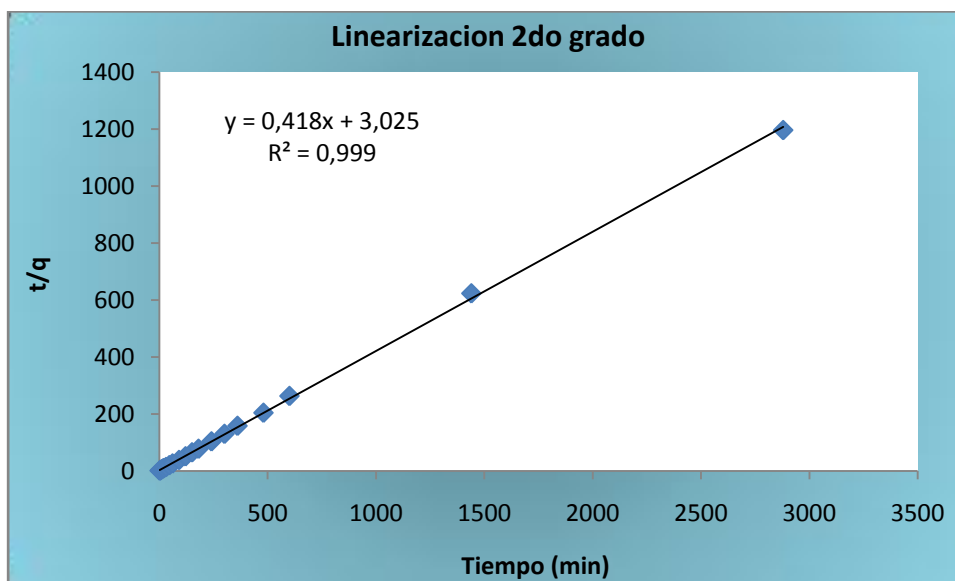


**3.3.3.4. Modelo Ho.**

Perlas alginato húmedas pH 11

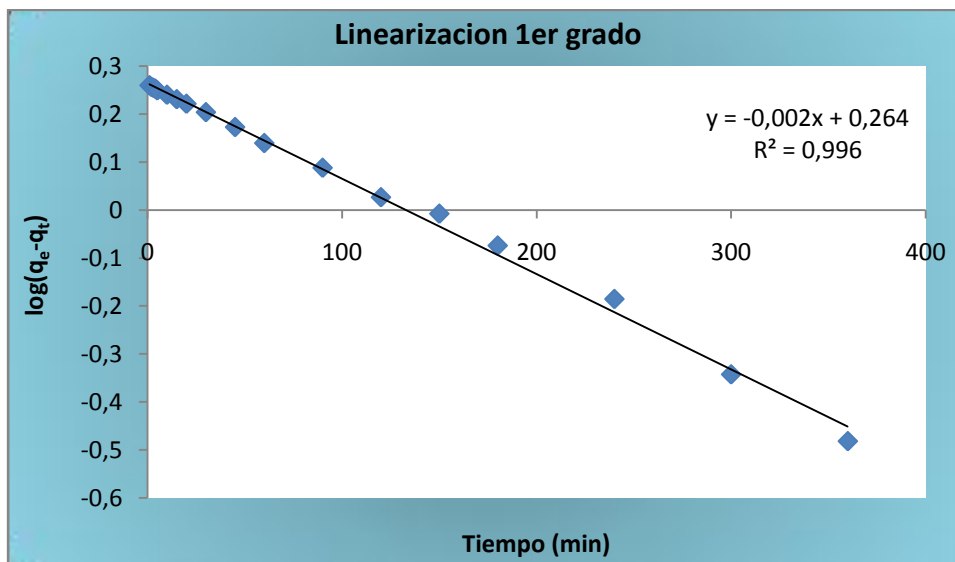


**3.3.3.5. Modelo Largengren.**

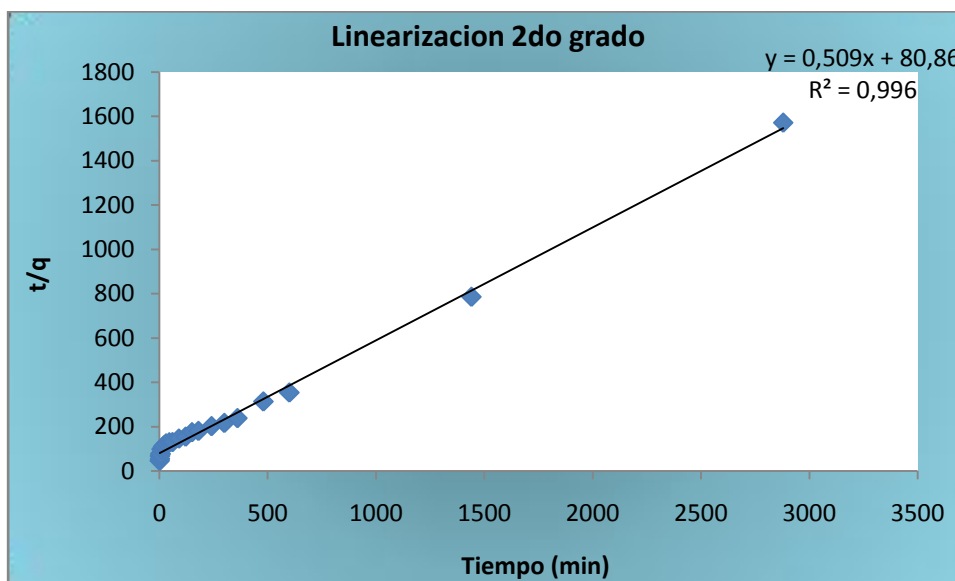


**3.3.3.6. Modelo Ho.**

Perlas alginato secas pH 11

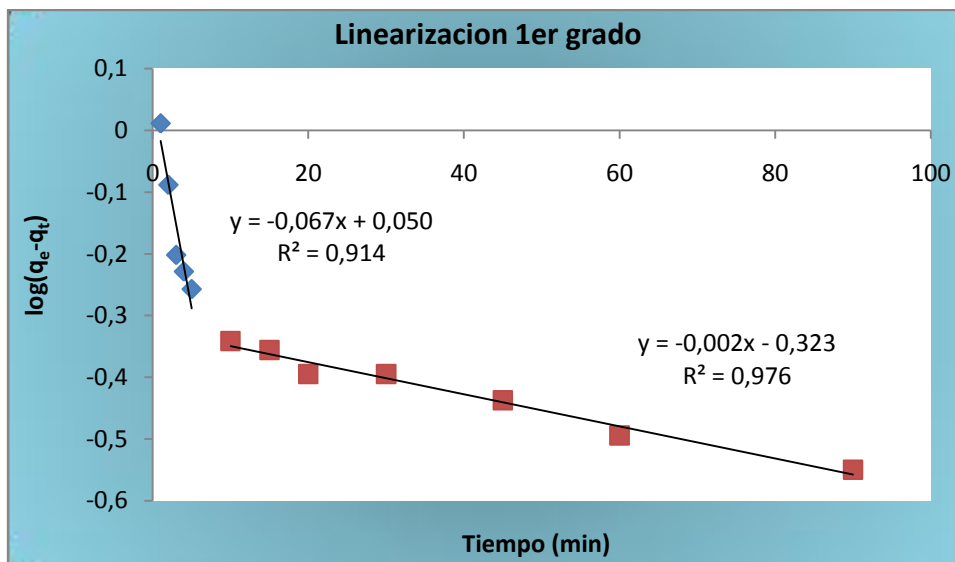


**3.3.3.7. Modelo Largengren.**

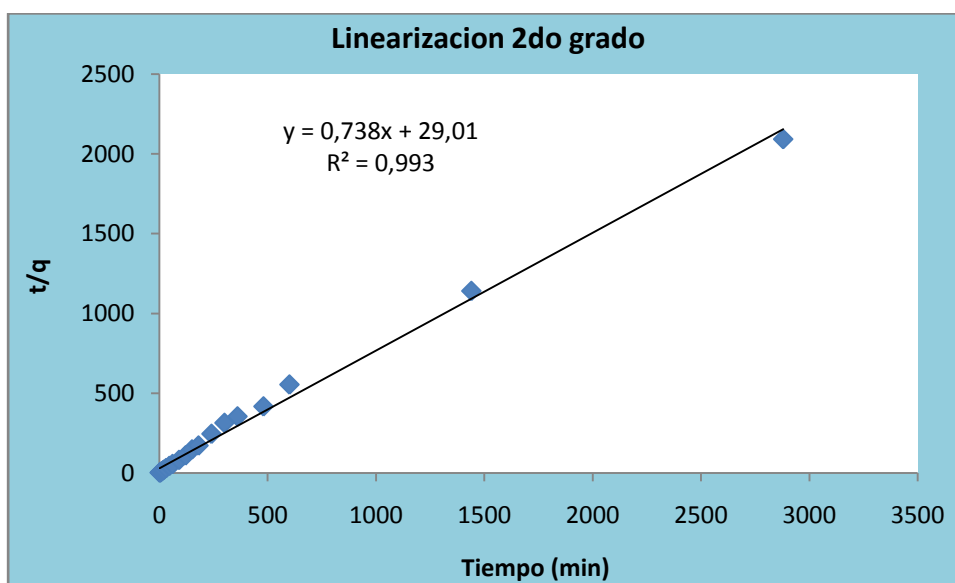


**3.3.3.8. Modelo Ho.**

Perlas alginato-Alúmina húmedas pH 8



**3.3.3.9 Modelo Largengren.**



**3.3.3.10. Modelo Ho.**

Como se nombra anteriormente para el modelo Largengren, generalmente se aplica sobre la etapa inicial en los procesos de adsorción, por eso en las gráficas de Largengren se ha intentado linealizar mediante dos rectas obteniendo uno  $R^2$  por encima del 0,9.

En cambio la linealización con el modelo Ho se obtienen a partir de una sola recta y con una  $R^2$  por encima del 0,99, por lo que se puede decir que la modelización de las



## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

cinéticas se adapta al modelo de pseudo-segundo-orden de Ho, con una  $R^2$  por encima del 0,99, que afirma que la adsorción será controlada por el fenómeno de la quimiosorción. Y debido a que la máxima capacidad de adsorción trabaja en pH básicos la forma existente del boro son los boratos, de manera que si se tratase de un alcohol puro se tendrían que formar diésteres de boratos puesto que la reacción siempre se da linealmente, es decir en forma cis, pero el alginato al no ser un alcohol y debido a su estructura molecular no puede formar diésteres, consecuencia por la que se forman ésteres de boratos liberando 2 moléculas de agua hemiacetales.

### **3.4. Estudio de la Desorción**

Para el estudio de la desorción, el método a seguir, es el explicado en el procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos/3.7. Estudio de la desorción.

Para calcular el porcentaje de boro adsorbido por el eluyente se recuerda:

$$\% \text{ Desorción} = \frac{C_{\text{final desorción}}}{(C_0 - C_{\text{final adsorción}})} \times 100$$

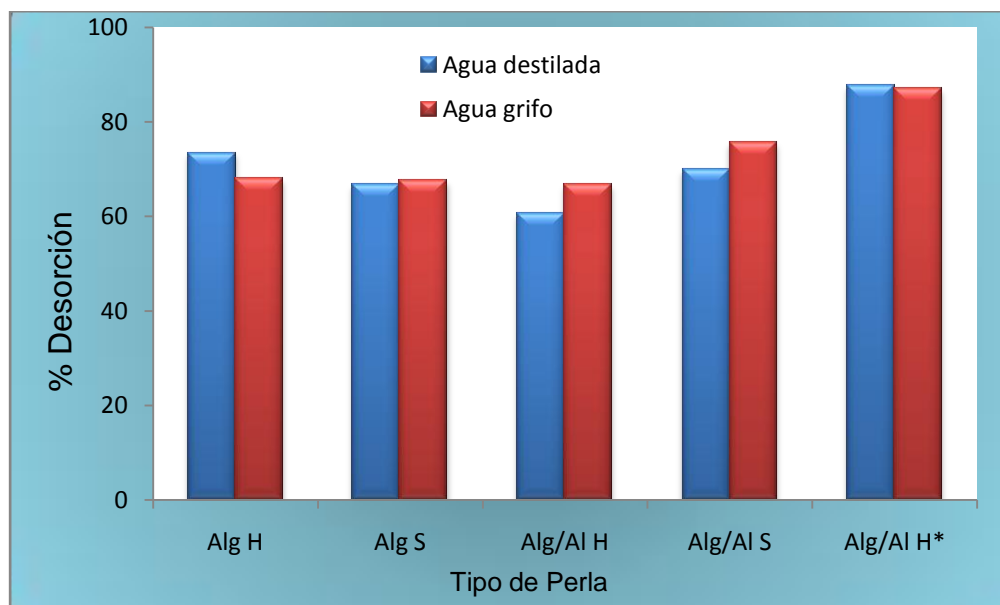
Donde:

- % Desorción, porcentaje de adsorbente,
- $C_0$  concentración inicial de boro de la cinética de adsorción (mg/L),
- $C_{\text{final adsorción}}$  concentración de boro final de la cinética de adsorción (mg/L),
- $C_{\text{final desorción}}$  concentración de boro final de la cinética de desorción (mg/L).

Ahora se procede hacer un gráfico representando el porcentaje de desorción en función del tipo de perlas utilizadas.

El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos. Para realizar la gráfica se han tenido en cuenta los cálculos del procedimiento DOC4-s01 Anexo/ Estudio de la desorción.

DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES



**Gráfico 3.4.1. Comparación entre las desorciones de los diferentes tipos de perlas.**  
( $pH_{o\text{ cinética}}=11$ , 50 rpm, 48 horas,  $[B]_{\text{inicial}}=50\text{ ppm}$ , 125 ml,  $T_{\text{ambiente}}$  y  $P_{\text{ambiente}}$ )  
(Alg/Al H\*  $pH_{o\text{ cinética}}=8$ )

Este estudio de desorción se ha realizado con agua y agua destilada para comprobar la efectividad de un medio económico. Lo primero que destaca es que los resultados de la desorción son muy parecidos respecto al agua y agua destilada.

Utilizando agua del grifo se puede apreciar que en la mayoría de casos en el que el  $pH_{o\text{ cinética}}$  es igual a 11 menos en las perlas de alginato que ligeramente superior el agua destilada. En  $pH_{o\text{ cinética}}$  igual a 8 también es superior la desorción con agua destilada.

Respecto a las perlas de alginato, se obtiene más desorción con las húmedas, con un valor casi del 75% con agua destilada y 70 % con agua del grifo. Con las de alginato/alúmina pasa lo contrario se obtiene una desorción mayor con las perlas secas, con un valor que ronda el 80% con agua del grifo y casi un 75% con agua destilada convirtiéndose así en las que más desorción se obtiene con el  $pH_{o\text{ cinética}}$  igual a 11.

Por otro lado las perlas de alginato/alúmina húmedas son las que menos adsorción tienen en esas condiciones. Pero en  $pH_{o\text{ cinética}}$  igual a 8 son las que más adsorción tienen de todo el estudio, eso puede ser debido a la variación de pH en el eluyente (agua del grifo, agua destilada). En el cuadro, 3.4.2 se observa que a  $pH_{o\text{ cinética}}$  igual a 8 el pH es casi una unidad inferior a las demás. Por lo que controlando el pH del eluyente posiblemente se

## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

obtenga una mayor desorción. Esto último se podrá incluir como propuesta para el apartado DOC3-s03 Revisión y Mejora.

	Eluyente Agua destilada		Eluyente Agua del grifo	
Perlas	pH <sub>o</sub> Cinética	pH <sub>f</sub>	pH <sub>o</sub> Cinética	pH <sub>f</sub>
Alg H	11	7,66	11	7,86
Alg S	11	9,11	11	9,27
Alg/Al H	11	7,46	11	7,52
Alg/Al S	11	7,84	11	7,98
Alg/Al H*	8	6,56	8	6,46

### 3.4.2. Cuadro de variación de pH del eluyente.

Con estos resultados se puede concluir que:

- Las perlas alginato húmedas y las perlas de alginato/alúmina secas son las que ofrecen un mayor desorción aunque estas últimas ligeramente mejor.
- El mejor eluyente es el agua del grifo desde el punto de vista económico ya que ofrece en la mayoría de casos mejor desorción.

## 3.5. Estudio dinámico (Columnas)

Para el estudio dinámico, el método a seguir, es el explicado en el procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos/3.8. Estudio de la desorción.

Después de analizar los datos experimentales obtenidos para la adsorción del boro en sistema cerrado se observa que este método es efectivo para las concentraciones estudiadas pero la pregunta es la siguiente, ¿Es efectivo en un sistema continuo?

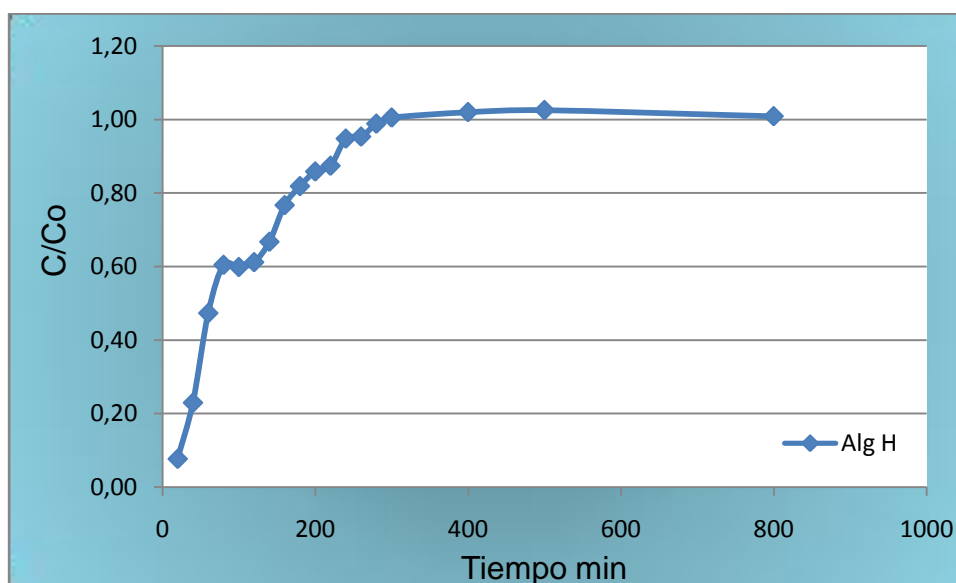
Con esta premisa se va realizar un estudio de la adsorción del boro a bajas concentraciones (5 mg/L) en sistema continuo con perlas húmedas a pH11. Las condiciones elegidas son la respuesta a los estudios realizados con anterioridad durante el transcurso del proyecto, donde en la mayoría de casos las perlas húmedas de alginato son las que han ofrecido mejores resultados de adsorción a pH 11. El último motivo a nombrar es la finalidad de poder observar si se puede mejorar la adsorción con columnas.

A continuación se muestran las condiciones de la columna;

## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Condiciones	Alginato H 2%	Unidades
[B] =	5	mg/l
m quit =	1	g
Z =	20	cm
Uo =	1	m/h
Diam col =	15	mm
Area col =	1,77	cm <sup>2</sup>
Q =	26,51	cm <sup>3</sup> /h
Q =	0,44	cm <sup>3</sup> /min
Bed Vol =	35,34	cm <sup>3</sup>
Vol tubo =	8,8	ml
min/tubo =	20	min
t muerto =	45	min
V muerto =	19,9	ml
Bomba p =	1,63	rpm

El material, los reactivos y el equipo están listados en el punto 3.1.1. Recursos UPC del procedimiento DOC3-s01 Métodos analíticos. Para realizar la gráfica se han tenido en cuenta los cálculos del procedimiento DOC4-s01 Anexo/ Estudio dinámico (columnas).



### 3.5.1. Variación de la relación de la concentración con perlas de alginato húmedas en una columna ( $pH_o$ cinética=11, 1,63 rpm, $[B]_{inicial}$ = 5 ppm, 125 ml, $T_{ambiente}$ y $P_{ambiente}$ )

Lo primero que destaca en la gráfica 3.5.1 la forma de la curva obtenida en la columna indica que el tiempo de contacto no es suficiente y por lo que las perlas de alginato de

**DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

calcio húmedas no alcanzan a adsorber boro y este empieza a salir de la columna desde el principio del proceso.

Una vez realizado este ensayo obtenemos los siguientes resultados analíticos.

Vol tot ml	B <sub>s</sub> mg
8,83572934	0,001711
17,6714587	0,0067944
26,507188	0,01554648
35,3429174	0,02381979
44,1786467	0,02658366
53,014376	0,02674668
61,8501054	0,02826211
70,6858347	0,03168554
79,521564	0,03502747
88,3572934	0,03704875
97,1930227	0,03827141
106,028752	0,04024414
114,864481	0,04199661
123,700211	0,04289323
132,53594	0,04403581
176,714587	0,22365952
220,893233	0,22591353
353,429174	0,67405222
<b>Total</b>	<b>353,429174</b>

<b>B<sub>s</sub> total =</b>	<b>1,56</b>	<b>mg</b>
<b>B<sub>o</sub> =</b>	<b>1,80</b>	<b>mg</b>
<b>B<sub>ads</sub> =</b>	<b>0,24</b>	<b>mg</b>
<b>q<sub>din</sub> =</b>	<b>0,24</b>	<b>mg/g alg</b>
<b>% ads</b>	<b>13,3%</b>	

Donde B<sub>s</sub> total es la masa total de boro que sale de la columna, B<sub>o</sub> es la masa total de boro que ha entrado en la columna, por lo tanto B<sub>ads</sub> es la resta de estos dos anteriores obteniendo y que dividido por el 1 gramo de alginato H que es la masa inicial del adsorbente obtenemos una q<sub>din</sub> de 0,24 mg/g alginato. El rendimiento del estudio dinámico para esta columna es del 13,3 %, muy por debajo de los rendimientos obtenidos en los anteriores estudios, por lo que se puede concluir que:

- El tiempo de contacto no es suficiente y por lo que las perlas de alginato de calcio húmedas 2 % no alcanzan a adsorber boro.
- El rendimiento es el más bajo de los estudios realizados, por lo que se puede decir que las perlas de alginato húmedas no trabajan bien bajo este sistema continuo.



**DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

**3.6 Conclusiones**

**3.6.1 Recopilación de conclusiones. Conclusiones Generales**

**3.6.1.1. Influencia del pH**

- Las perlas de alginato/alúmina son las más estables a la hora de trabajar.
- Ha pH 11 las perlas de alginato húmedas trabajan mejor.
- A pH [6,8] las perlas de alginato/alúmina húmedas trabajan mejor.
- Las perlas secas en general aportan la mayores subidas de % adsorción en pH=11

**3.6.1.2. Estudio del equilibrio de adsorción (isotermas de adsorción)**

- A pH 11 las perlas de alginato húmedas son las que mayor capacidad de adsorción tienen.
- Las perlas húmedas en general tienen mejor capacidad de adsorción que las perlas secas.

**3.6.1.3. Modelización de las isotermas en perlas de alginato y perlas alginato/alúmina**

- Observando las gráficas mostradas se llega a la conclusión de este estudio se ajusta mejor al modelo de Langmuir, por definición se puede hablar de un caso donde la superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes, y por tanto se tiene que el alginato solo dispone de la capacidad de adsorción en cada punto activo para una molécula de boro. Esta adsorción es localizada siendo su adsorción independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí). Los mecanismos de adsorción se producen igual para cada caso. La energía de adsorción es contante y la superficie de las perlas es homogénea. Y por último, que se está ante un proceso de quimiosorción donde su equilibrio llegara a alcanzar el valor límite por recubrimiento de la superficie por una monocapa y la velocidad de adsorción debería se la misma que la de desorción.
- Añadir que cuando se habla de perlas de alginato, se debe recordar que cuando se dice que se rigen bajo el modelo de Langmuir, no solo se basa en la superficie disponible, sino en los sitios activos disponibles. Estos sitios activos normalmente



**DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

no están todos disponibles para la adsorción, ya sea porque el tamaño de poro es muy pequeño o por impedimento estérico, debido a que trabajamos con un gel.

**3.6.1.4. Estudio de las cinéticas de adsorción**

- Dependiendo del tiempo que se quiera para un proceso se puede elegir entre tres tipos de perlas, alginato húmedas pH 11, las perlas de alginato/alúmina húmedas pH 11 y perlas secas de alginato/alúmina pH 11.
- Las perlas húmedas en general necesitan menor tiempo para llegar al equilibrio y tienen una capacidad máxima de adsorción mayor que las perlas secas.
- Las perlas de alginato húmedas son las que mejor funcionan de todos los lotes en este ensayo.

**3.6.1.5. Modelización de las cinéticas perlas de alginato y perlas alginato/alúmina**

- La modelización de las cinéticas se adapta al modelo de pseudo-segundo-orden con una  $R^2$  por encima del 0,99 que afirma que la adsorción será controlada por el fenómeno de la quimiosorción. Y debido a que la máxima capacidad de adsorción trabaja en pH básicos la forma existente del boro son los boratos, de manera que si se tratase de un alcohol puro se tendrían que formar diésteres de boratos puesto que la reacción siempre se da linealmente, es decir en forma cis, pero el alginato al no ser un alcohol y debido a su estructura molecular no puede formar diésteres, consecuencia por la que se forman esteres de boratos liberando 2 moléculas de agua hemiacetales.

**3.6.1.6. Estudio de la Desorción**

- Las perlas alginato húmedas y las perlas de alginato/alúmina secas son las que ofrecen un mayor adsorción aunque estas últimas ligeramente mejor.
- El mejor eluyente es el agua del grifo desde el punto de vista económico ya que ofrece en la mayoría de casos mejor adsorción.

**3.6.1.7. Estudio dinámico (columnas)**

- El tiempo de contacto no es suficiente y por lo que las perlas de alginato de calcio húmedas 2 % no alcanzan a adsorber boro.





## DISCUSIÓN, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- El rendimiento es el más bajo de los estudios realizados, por lo que se puede decir que las perlas de alginato húmedas no trabajan bien bajo este sistema continuo.

### **3.6.2. Conclusiones finales**

- Las perlas de alginato húmedas son las que han mostrado mejores resultados globales a lo largo de todos los estudios del proyecto.
- El pH óptimo para la adsorción del boro mediante perlas de alginato húmedas es 11.
- Las perlas de alginato/alúmina son las que trabajan mejor en un rango más grande de pH de [6,11] que las perlas de alginato.
- La modelización de las isotermas se ajusta mejor al modelo de Langmuir.
- La modelización de las cinéticas se ajusta mejor al modelo de Ho, pseudo segundo orden.
- Tanto la modelización de las isotermas como la de las cinéticas demuestran que estamos ante una quimiosorción, debido que la máxima capacidad de adsorción trabaja en pH básicos, la forma existente del boro son los boratos por la que se forman esteres de boratos liberando 2 moléculas de agua hemiacetales.
- El mejor eluyente es el agua de grifo para la desorción de las perlas.
- Las perlas estudiadas trabajan mejor bajo un sistema discontinuo.

## **4. REGISTROS ASOCIADOS**

No procede

## **5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA**

- UNE EN ISO 9001:2000,**
- UNE EN ISO 14004:2004.**
- Dossier, Gestión integrada de calidad medioambiente y seguridad laboral. Rovira i Virgili, 2007.**
- Todo el sistema de documentación asociada del proyecto.**
- Proyecto final Rev0.**





REVISIÓN Y MEJORA

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz Jesús Alberto Barrón	Nombre:
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

## 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es establecer la metodología sobre la manera como revisa y mejora el sistema de documentos de este proyecto.

## 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este procedimiento aplica los apartados del proyecto y establece responsabilidades en ciertos puestos de trabajo que se encuentran definidas en este mismo procedimiento.

## 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO

### 3.1. Revisión del sistema

La tutora del proyecto en cuestión, convocará al personal encargado de la elaboración del proyecto para la revisión con un mínimo de 15 días antes de la entrega. La tutora encargada de la revisión podrá pedir información previamente al responsable del proyecto para el día de la reunión para la revisión.

### 3.2. Contenido la Revisión

El contenido de la Revisión del Sistema tendrá como mínimo los siguientes puntos:

- Revisión de las acciones propuestas en reuniones anteriores, tanto reuniones de seguimiento como reuniones de revisión del sistema.
- Revisión del desempeño de los objetivos establecidos.
- Quejas y reclamaciones.
- Comunicaciones ambientales.
- Resultados de los ensayos experimentales.





### REVISIÓN Y MEJORA

- Análisis y valoración de las oportunidades de mejora detectadas.
- No conformidades detectadas: estado de las acciones correctivas diseñadas y grado de su desempeño.
- No conformidades potenciales detectadas: estado de las acciones preventivas diseñadas y grado de su desempeño.
- Cambios que afecten al proyecto.
- Revisión de la vigencia del Manual del proyecto.
- Revisión de Gestión de los residuos.

### **3.3 Resultados de la revisión**

La reunión de revisión del proyecto tendrá un punto del día, donde el encargado de la elaboración del proyecto, aportará sus conclusiones y acciones con respecto a la mejora de los puntos establecidos en el punto 3.4 Mejora en base al sistema de documentos y experiencias adquiridas que componen el proyecto en el total de su ámbito de aplicación. Este análisis, incluirá obligatoriamente aspectos centrales del proyecto como:

- El cumplimiento de los requisitos legales y otros requisitos vigentes para la elaboración del proyecto.
- La mejora en el impacto ambiental del proyecto.
- La mejora en la seguridad y salud de los proyectistas.
- Finalmente la reunión de revisión del sistema habrá incluir decisiones y acciones por parte de la tutora de los resultados obtenidos en contraste con los proyectos anteriores para la vinculación de proyectos futuros, siempre afín a la mejora continua.
- Los resultados de la revisión solo serán a nivel de información para los afectados de la elaboración revisión, por último añadir que en el proyecto solo se propondrán las mejoras detectadas en el ámbito del proyecto.

### **3.4 Mejora**

Este proyecto está sujeto a unas mejoras detectadas, las cuales pasan a ser revisión para futuros proyectos.

Estas mejoras también pueden traducirse como propuestas para vías futuras, ya que no son de inmediata obligación. Las mejoras detectadas son las siguientes:





REVISIÓN Y MEJORA

- Intentar realizar un estudio del comportamiento de las perlas de alginato y alginato/alúmina controlando el pH constante a 11. 3.1.4 Estudio de la variación del pH y la concentración.
- Realizar un estudio del comportamiento de las perlas de alginato y alginato/alúmina cambiando el rango de pH de forma controlada. 3.1.4 Estudio de la variación del pH y la concentración.
- Realizar un estudio cambiando el mecanismo de fabricación de perlas de alginato. El nuevo mecanismo consistiría en la modificación del pH en todos los procesos afectados en la elaboración de las perlas
- Mejorar el GESDOC sistema de documentación del proyecto por una aplicación más avanzada.

#### 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede

#### 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- **UNE EN ISO 9001:2000,**
- **UNE EN ISO 14004:2004.**
- **Apuntes, Máster en Gestión integrada de calidad medioambiente y seguridad laboral.**
- **Todo el sistema de documentación del proyecto.**





## PRESUPUESTO

Elaborado	Revisado	Aprobado
Nombre: Alberto Canadell	Nombre: Montserrat Ruiz	Nombre:
	Jesús Alberto Barrón	
Firma:	Firma:	Firma:
Fecha: 03/05/10	Fecha: 03/05/10	Fecha:

### 1. OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO

El objetivo de este procedimiento es establecer un presupuesto que cumpla con todos aquellos gastos relacionados con el proyecto.

### 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

Este procedimiento aplica al personal, material y maquinaria utilizada para la elaboración de este proyecto.

### 3. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO

El primer listado muestra el presupuesto relacionado con el material utilizado durante el transcurso del proyecto.

Material y productos químicos	V / m	Cantidad	Precio u	€
<b>Tubos de ensayo</b>		150	62,73/100u	<b>94,095</b>
<b>Cuentagotas</b>		3	0,15	<b>3,15</b>
<b>Bote de plástico</b>	250 ml	60	7,24/10u	<b>43,44</b>
<b>Vaso de precipitados</b>	100 ml	10	24,86/10u	<b>24,86</b>
	250 ml	6	35,51/10u	<b>21,306</b>
	500 ml	1	53,23/10u	<b>5,32</b>
	1000 ml	4	85,58/10u	<b>85,58</b>
	2000 ml	1	141,03/10u	<b>14,1</b>
	5000 ml	1	397,43/10u	<b>39,7</b>
<b>Matraz aforado</b>	25 ml	35	8,06	<b>282,1</b>
	500 ml	3	48,47	<b>145,41</b>
	1000 ml	2	76,94	<b>153,88</b>
<b>Vidrio reloj</b>	50 mm	1	18,79	<b>18,79</b>
<b>Micropipeta</b>	100 µl	1	130,05	<b>130,05</b>
	200 µl	1	135,25	<b>135,25</b>



**PRESUPUESTO**

	1 ml	1	141,44	<b>141,44</b>
	5 ml	1	153,92	<b>153,92</b>
<b>Puntas pipeta</b>	100 µl	2 bolsas	3,3	<b>6,6</b>
	200 µl	1bolsa	3,9	<b>3,9</b>
	1 ml	2 bolsas	4,95	<b>9,9</b>
	5 ml	2 bolsas	5,95	<b>11,9</b>
<b>Colador</b>		3	3,5	<b>10,5</b>
<b>Parafilm 100 mm - 38 n</b>		2	33	<b>66</b>
<b>Cronometro</b>		1	12,5	<b>12,5</b>
<b>Rotulador cristalográfico</b>		1	2,5	<b>2,5</b>
<b>Varilla imantada/ imán</b>		6	16,69	<b>100,14</b>
<b>Guantes látex</b>		2 caja	10	<b>20</b>
<b>Espátula</b>		1	1,56	<b>1,56</b>
<b>Gafas de seguridad</b>		1	12	<b>12</b>
<b>alginato de sodio</b>	500 g	1	30,5	<b>30,5</b>
<b>Acido bórico</b>	500 g	2	15,4	<b>30,8</b>
<b>Nitrato de calcio</b>	500 g	1	12,3	<b>12,3</b>
<b>Cloruro de potasio</b>	500 g	1	36,25	<b>36,25</b>
<b>Cloruro de calcio</b>	500 g	1	17,6	<b>17,6</b>
<b>Acido nítrico</b>	1000 ml	1	18,9	<b>18,9</b>
<b>Acido sulfúrico</b>	1000 ml	1	8,9	<b>8,9</b>
<b>Acido clorhídrico</b>	1000 ml	1	15,1	<b>15,1</b>
<b>Hidróxido de sodio</b>	1000 g	1	101,1	<b>101,1</b>
<b>Óxido de aluminio</b>	500g	1	47,60	<b>47,60</b>
<b>Total</b>				<b>2068,941</b>

El segundo listado muestra aparatos utilizados para el proyecto, estos no están incluidos en presupuesto ya que es material exclusivo para este proyecto.

Aparato	Modelo	Suministrador
	MultimixDMM91	Ovan
<b>Agitadores</b>	Rotabit	JP Selecta
	Agimatic-N	JP Selecta
	AJI 00	Mettler
<b>Balanzas</b>	D-6200	COBOS
	BX-320H	COBOS
<b>Espectrofotómetro de absorción atómica</b>	AA240FS	Varían
<b>pHmetros</b>	micropH2000	Crison
	GLP21	Crison
<b>Bomba peristáltica</b>	323	Watson Marlow



**COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN  
DEL BORO EN PERLAS DE ALGINATO  
Y ALGINATO/ALÚMINA**

Punto de información:

**CODI: DOC3-s04**

Revisión: **00**

**GESDOC**

Página 206 de 207

**PRESUPUESTO**

El tercer listado muestra las horas dedicada a la elaboración, revisión y aprobación del proyecto.

Día	Tiempo dedicado (horas)				
	feb-08	mar-08	abr-08	may-08	jun-08
1	4	4	7		
2	4	4	7	2	4
3	4	4	7	11	3
4	4	4	7	7	6
5	4	5		4	3
6				3	7
7			7	6	
8	4	4		8	
9	4	5	2		3
10	4	5	2		11
11	4	5	2		3
12	4	4	4	2	5
13		4	4	11	5
14			3	7	6
15	4	11	2	3	11
16	4	7	4		4
17	4	7			4
18	4	7	4		4
19	4	7	3	4	4
20			3		
21			3		
22	5		3		
23	4	4	3	3	
24	4	4	3		
25	3	7	3		
26	4	7	3	7	
27	2	7	3	7	
28	5	7	4	6	
29		7	5	8	
30	-	7	7	3	
31	-	7	-		-
<b>Horas por mes</b>	87	144	105	102	83
<b>Total horas</b>	<b>521</b>				







## PRESUPUESTO

El total de horas trabajadas es 521, teniendo en cuenta que el precio/hora trabajada por un ingeniero es de unos 30 euros, y haciendo una estimación teniendo en cuenta el estado como proyectista de final de carrera, se establece el precio en 18 euros.

521 horas \*18€/hora= 9378 € de presupuesto personal.

### **Presupuesto global**

Haciendo una estimación y sin tener en cuenta el precio de los aparatos utilizados, el proyecto cuenta con un presupuesto global de:

Presupuesto	€
Material	2068,941
Personal	9378
total	11446,941

## 4. REGISTROS ASOCIADOS

No procede

## 5. DOCUMENTACIÓN ASOCIADA

- **Todo el sistema de documentación asociada del proyecto.**
- **Proyecto final Rev0.**